

## (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  
2015年6月18日 (18.06.2015)



(10) 国际公布号  
WO 2015/085513 A1

- (51) 国际专利分类号:  
*B01J 21/06* (2006.01) *B01J 23/20* (2006.01)  
*B01J 23/22* (2006.01) *B01D 53/64* (2006.01)  
*B01J 23/30* (2006.01) *B01D 53/60* (2006.01)  
*B01J 23/26* (2006.01) *B01D 53/58* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/089075
- (22) 国际申请日: 2013年12月11日 (11.12.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 浙江大学 (ZHEJIANG UNIVERSITY)  
[CN/CN]; 中国浙江省杭州市浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。
- (72) 发明人: 高翔 (GAO, Xiang); 中国浙江省杭州市浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。 骆仲泱 (LUO, Zhongyang); 中国浙江省杭州市浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。 岑可法 (CEN, Kefa); 中国浙江省杭州市浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。 倪明江 (NI, Mingjiang); 中国浙江省杭州市浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。 宋浩 (SONG, Hao); 中国浙江省杭州市浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。 吴卫红 (WU, Weihong); 中国浙江省杭州市浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。 余鸿敏 (YU, Hongmin); 中国浙江省杭州市浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。 徐甸 (XU, Dian); 中国浙江省杭州市浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。 施正伦 (SHI, Zhenglun); 中国浙江省杭州市浙大路 38 号, Zhejiang

310027 (CN)。 周劲松 (ZHOU, Jinsong); 中国浙江省杭州市浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。

(74) 代理人: 杭州杭诚专利事务所有限公司 (HANG-ZHOU HANGCHENG PATENT ATTORNEY OFFICE CO., LTD.); 中国浙江省杭州市西湖大道 35 号万新大厦 1 号楼 505 室, Zhejiang 310009 (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: CATALYST FOR SYNERGISTIC CONTROL OF OXYNITRIDE AND MERCURY AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 发明名称: 用于硝汞协同控制的催化剂及制备方法

(57) Abstract: Disclosed are a catalyst for synergistic control of oxynitride and mercury and a method for preparing same. The catalyst consists of the following components by mass percentage: a carrier: TiO<sub>2</sub> 72%-98.6%, active components: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.1%-5%, WO<sub>3</sub> 1%-10%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1%-5% and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.1%-5%, and a co-catalyst of 0.1%-3%. The present invention can be used for reducing the oxynitrides in a flue gas, meanwhile oxidizing zero-valent mercury into bivalent mercury and then controlling the reactions, has relatively high denitration performance and also has high mercury oxidation performance; compared with current commercial SCR catalysts, the mercury oxidation rate of the catalyst is improved to a great extent, which can adapt to the requirements for mercury removal in China's coal-fired power plants, the conversion rate of SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> is relatively low, and the catalyst has a better anti-poisoning ability, and is a new catalyst with a low cost and high performance.

(57) 摘要: 本发明公开了一种用于硝汞协同控制的催化剂及其制备方法, 所述催化剂由以下质量百分比计的组分制成: 载体: TiO<sub>2</sub>72-98.6%, 活性组分: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>0.1-5%、WO<sub>3</sub>1-10%、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.1-5%和Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>0.1-5%, 助催化剂 0.1-3%。本发明可用于烟气中氮氧化物的还原同时将零价汞氧化成二价汞然后加以控制, 具有较高脱硝性能的同时具备高的汞氧化性能, 相比于目前商用 SCR 催化剂, 很大程度上提高了催化剂的汞氧化率, 可以适应我国燃煤电厂中脱汞的要求, 且 SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> 转化率较低, 并且有较好的抗中毒能力, 是一种低成本、高性能的新型催化剂。



WO 2015/085513 A1

## 用于硝汞协同控制的催化剂及制备方法

### 技术领域

本发明涉及催化剂生产技术领域，特别涉及一种用于硝汞协同控制的催化剂及制备方法。

### 背景技术

汞是一种有毒重金属，进入人体后会损伤神经系统、脑组织和肝组织。它可以在生物体内积累，随食物链传递，并在全球范围内迁移，因此有着极大的危害。排放到大气中的汞约有三分之一来自于燃煤或煤与废弃物的混烧过程，我国是燃煤大国，面临着巨大的环保压力。

考虑到现在电厂大多装备了 SCR 脱硝装置和湿法脱硫系统，利用 SCR 催化剂将零价汞氧化成二价汞，然后在脱硫系统中加以脱除，就不需要单独增加脱汞的设备，有利于电厂节约污染物控制的成本，具有较大的应用前景。但是我国电厂燃煤以低氯煤为主，烟气中 HCl 浓度较低，而目前商用 SCR 催化剂的汞氧化效率较低，尤其是在低氯条件下，这就限制了燃煤电厂中对汞的控制。

公开号为 CN 102764655A 的中国专利公开了一种新型脱汞催化剂，它是由  $TO_x$  (T 为 Cu、Fe、V) 及  $RO_y$  (R 为 La、Ce) 共同掺杂二氧化钛柱撑蒙脱土制备而成。该催化剂脱汞效率较高，具有一定的抗毒化能力，但是不具备脱硝能力，且制备过程较为复杂，不适合工业应用。

### 发明内容

本发明的目的在于解决现有商用 SCR 催化剂零价汞氧化率低、温度窗口窄、抗中毒能力差等不足，提供一种用于硝汞协同控制的催化剂，可用于烟气

中氮氧化物的还原同时将零价汞氧化成二价汞然后加以控制，具有较高脱硝性能的同时具备高的汞氧化性能，相比于目前商用 SCR 催化剂，很大程度上提高了催化剂的汞氧化率，可以适应我国燃煤电厂中脱汞的要求，且  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  转化率较低，并且有较好的抗中毒能力，是一种低成本、高性能的新型催化剂。

本发明还提供了一种上述催化剂的制备方法，简单易行，适合工业化生产。

本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：

一种用于硝汞协同控制的催化剂，所述催化剂由以下质量百分比计的组分制成：

载体： $\text{TiO}_2$  72-98.6%，

活性组分： $\text{V}_2\text{O}_5$  0.1-5%、 $\text{WO}_3$  1-10%、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.1-5%和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.1-5%，

助催化剂 0.1-3%。

作为优选，所述助催化剂选自  $\text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$  中的一种。

作为优选，所述  $\text{TiO}_2$  为纳米级锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ ，其粒径小于 30nm。优选粒径小于 20nm。

一种用于硝汞协同控制的催化剂的制备方法，包括如下步骤：

1) 将  $\text{TiO}_2$  干燥后作为载体；

2) 将偏钒酸铵和偏钨酸铵在  $50^\circ\text{C}$ - $70^\circ\text{C}$  温度下搅拌使之溶于草酸或酒石酸溶液中，得到 pH 值小于 2 的溶液 A；

将硝酸铬在  $10$ - $50^\circ\text{C}$  温度下搅拌使之溶于去离子水或酒石酸中，得到溶液 B；

将草酸铈在  $50$ - $70^\circ\text{C}$  温度下搅拌使之溶于去离子水或酒石酸中，得到溶液 C；

3) 将硝酸铜在  $10$ - $50^\circ\text{C}$  温度下搅拌使之溶于去离子水或酒石酸中，得到溶

液 D;

或将硝酸铁在 10-50℃温度下搅拌使之溶于去离子水或酒石酸中，得到溶

液 E;

或将钼酸铵在 10-50℃温度下搅拌使之溶于去离子水或酒石酸中，得到溶

液 F;

4) 将溶液 A、溶液 B 和溶液 C 与溶液 D、溶液 E、溶液 F 中的一种混合得到浸渍液，将步骤 1) 得到的载体浸渍于浸渍液中搅拌均匀，超声震荡，再用水浴边蒸干边搅拌 10-60min，然后在烘箱中烘干，再在 400℃-550℃温度条件下煅烧 3-5h 后，得到用于硝汞协同控制的催化剂。

本发明中草酸浓度优选为 1-10wt%，酒石酸浓度优选为 1-20wt%。

作为优选，步骤 1) 中干燥为在 105℃-120℃温度下干燥 12h-24h。

作为优选，步骤 4) 中超声震荡时间为 10-60min。

作为优选，步骤 4) 中水浴温度为 70-90℃。

作为优选，步骤 4) 中烘箱中烘干条件为：105-120℃下烘 12-24h。

发明人研究工作中发现， $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的相互协同作用可以较大程度上促进汞氧化，对脱硝活性也有所提高，而且对  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  转化率影响较小； $\text{CuO}$ 、 $\text{FeO}$  或  $\text{MoO}_3$  的添加可以改善催化剂的稳定性、抗毒性，拓宽催化剂的反应温度窗口等。

本发明人在长期从事烟气脱硝脱汞及多种污染物协同控制的基础上，开发一种硝汞协同控制的催化剂，使催化剂具有较高脱硝性能的同时具备高的汞氧化性能，相比于目前商用 SCR 催化剂，很大程度上提高了催化剂的汞氧化率，可以适应我国燃煤电厂中脱汞的要求，且  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  转化率较低，并且有较好的

抗中毒能力，是一种低成本、高性能的新型催化剂。

本发明的有益效果是：

1) 可以促进催化剂的脱硝性能和汞氧化性能，节约污染物控制成本；2) 低氯条件下零价汞氧化率较高；3) 催化剂抗中毒性能好，对恶劣运行工况具有较强的适应性；4) 制备工艺简单、成本较低等。可广泛应用于燃煤电厂烟气脱硝脱汞。

### 具体实施方式

下面通过具体实施例，对本发明的技术方案作进一步的具体说明。

本发明中，若非特指，所采用的原料和设备等均可从市场购得或是本领域常用的。下述实施例中的方法，如无特别说明，均为本领域的常规方法。

#### 实施例 1

1) 将  $\text{TiO}_2$  (纳米级锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ ，市售，粒径小于 30nm) 在  $105^\circ\text{C}$  温度下干燥 12h，作为载体；

2) 将偏钒酸铵和偏钨酸铵在  $50^\circ\text{C}$  温度下搅拌使之溶于草酸溶液中，得到 pH 值小于 2 的溶液 A；

将硝酸铬在  $10^\circ\text{C}$  温度下搅拌使之溶于去离子水中，得到溶液 B；

将草酸铌在  $50^\circ\text{C}$  温度下搅拌使之溶于去离子水中，得到溶液 C；

3) 将硝酸铜在  $10^\circ\text{C}$  温度下搅拌使之溶于去离子水中，得到溶液 D；

4) 将溶液 A、溶液 B 和溶液 C 与溶液 D 混合得到浸渍液，将步骤 1) 得到的载体浸渍于浸渍液中搅拌均匀，利用超声波清洗仪超声震荡 10min，再用水浴  $70^\circ\text{C}$  边蒸干边搅拌 10min，然后再烘箱中  $105^\circ\text{C}$  下烘 12h，再在  $400^\circ\text{C}$  温度条件下煅烧 5h，得到负载了  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{CuO}$  的脱硝协同汞

氧化催化剂，以质量百分比计催化剂组成为：载体  $\text{TiO}_2$  98.6%，活性组分  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.1%，活性组分  $\text{WO}_3$  1%，活性组分  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.1%，活性组分  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.1%，助催化剂  $\text{CuO}$  0.1%。将制备的催化剂粉碎过筛，得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒。

### 测试 1:

取实施例 1 中制备的催化剂颗粒 0.2g 放入催化剂脱硝活性评价装置，活性评价在内径为 8mm 的固定床反应器中进行。 $\text{O}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{NO}/\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3/\text{N}_2$ 、 $\text{SO}_2/\text{N}_2$  和  $\text{N}_2$  经质量流量计控制后混合，通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化来实现水蒸气的加入，得到模拟烟气，组成为 5% $\text{O}_2$ 、1000ppm $\text{NO}$ 、1000 $\text{NH}_3$ 、500ppm $\text{SO}_2$ 、10% $\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{N}_2$  为平衡气，空速为  $300000\text{h}^{-1}$ 。反应温度为  $350^\circ\text{C}$ ， $\text{NH}_3/\text{NO}$  为 1。气体成分由德国 SIEMENS 公司制造的 ULTRMAT 32 气体分析仪检测，检测其脱硝效率为 72%。

取实施例 1 中制备的催化剂颗粒 0.2g 放入催化剂脱汞活性评价装置，活性评价在内径为 8mm 的固定床反应器中进行。 $\text{Hg}^0/\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{HCl}/\text{N}_2$ 、 $\text{NO}/\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3/\text{N}_2$ 、 $\text{SO}_2/\text{N}_2$  和  $\text{N}_2$  经质量流量计控制后混合，通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化来实现水蒸气的加入，得到模拟烟气，组成为  $100\mu\text{g}/\text{m}^3\text{Hg}^0$ 、5% $\text{O}_2$ 、10ppm $\text{HCl}$ 、300ppm $\text{NO}$ 、50ppm $\text{NH}_3$ 、500ppm $\text{SO}_2$ 、10% $\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{N}_2$  为平衡气，空速为  $300000\text{h}^{-1}$ 。反应温度为  $350^\circ\text{C}$ 。汞浓度由日本仪器株式会社(NIC)制造的 EMP-2 便携式测汞仪检测，检测其零价汞氧化率为 68%。

### 实施例 2

1) 将  $\text{TiO}_2$  (纳米级锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ ，市售，粒径小于 30nm) 在  $105^\circ\text{C}$  温度下干燥 12h，作为载体；

2) 将偏钒酸铵和偏钨酸铵在 50℃ 温度下搅拌使之溶于酒石酸溶液中, 得到 pH 值小于 2 的溶液 A;

将硝酸铬在 10℃ 温度下搅拌使之溶于去离子水中, 得到溶液 B;

将草酸铌在 50℃ 温度下搅拌使之溶于去离子水中, 得到溶液 C;

3) 将硝酸铜在 30℃ 温度下搅拌使之溶于酒石酸中, 得到溶液 D;

4) 将溶液 A、溶液 B 和溶液 C 与溶液 D 混合得到浸渍液, 将步骤 1) 得到的载体浸渍于浸渍液中搅拌均匀, 利用超声波清洗仪超声震荡 10min, 再用水浴 70℃ 边蒸干边搅拌 10min, 然后再烘箱中 105℃ 下烘 12h, 再在 400℃ 温度条件下煅烧 5h, 得到负载了  $V_2O_5$ 、 $WO_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Nb_2O_5$  和  $CuO$  的脱硝协同汞氧化催化剂, 以质量百分比计催化剂组成为: 载体  $TiO_2$  92.4%, 活性组分  $V_2O_5$  0.1%, 活性组分  $WO_3$  1%, 活性组分  $Cr_2O_3$  2.5%, 活性组分  $Nb_2O_5$  2.5%, 助催化剂  $CuO$  1.5%。将制备的催化剂粉碎过筛, 得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒。

## 测试 2:

取实施例 2 中制备的催化剂颗粒 0.2g 放入催化剂脱硝活性评价装置, 活性评价在内径为 8mm 的固定床反应器中进行。  $O_2/N_2$ 、 $NO/N_2$ 、 $NH_3/N_2$ 、 $SO_2/N_2$  和  $N_2$  经质量流量计控制后混合, 通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化来实现水蒸气的加入, 得到模拟烟气, 组成为 5% $O_2$ 、1000ppm $NO$ 、1000 $NH_3$ 、500ppm $SO_2$ 、10% $H_2O$ ,  $N_2$  为平衡气, 空速为  $300000h^{-1}$ 。反应温度为 350℃,  $NH_3/NO$  为 1。气体成分由德国 SIEMENS 公司制造的 ULTRMAT 32 气体分析仪检测, 检测其脱硝效率为 75%。

取实施例 2 中制备的催化剂颗粒 0.2g 放入催化剂脱汞活性评价装置, 活性评价在内径为 8mm 的固定床反应器中进行。Hg<sup>0</sup>/N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、HCl/N<sub>2</sub>、NO/N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 经质量流量计控制后混合, 通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化来实现水蒸气的加入, 得到模拟烟气, 组成为 100μg/m<sup>3</sup>Hg<sup>0</sup>、5%O<sub>2</sub>、10ppmHCl、300ppmNO、50ppmNH<sub>3</sub>、500ppmSO<sub>2</sub>、10%H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> 为平衡气, 空速为 300000h<sup>-1</sup>。反应温度为 350℃。汞浓度由日本仪器株式会社(NIC)制造的 EMP-2 便携式测汞仪检测, 检测其零价汞氧化率为 70%。

### 实施例 3

1) 将 TiO<sub>2</sub> (纳米级锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>, 市售, 粒径小于 30nm) 在 105℃温度下干燥 12h, 作为载体;

2) 将偏钒酸铵和偏钨酸铵在 50℃温度下搅拌使之溶于草酸溶液中, 得到 pH 值小于 2 的溶液 A;

将硝酸铬在 10℃温度下搅拌使之溶于去离子水中, 得到溶液 B;

将草酸铌在 50℃温度下搅拌使之溶于去离子水中, 得到溶液 C;

3) 将硝酸铜在 50℃温度下搅拌使之溶于去离子水中, 得到溶液 D;

4) 将溶液 A、溶液 B 和溶液 C 与溶液 D 混合得到浸渍液, 将步骤 1) 得到的载体浸渍于浸渍液中搅拌均匀, 利用超声波清洗仪超声震荡 10min, 再用水浴 70℃边蒸干边搅拌 10min, 然后再烘箱中 105℃下烘 12h, 再在 400℃温度条件下煅烧 5h, 得到负载了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 CuO 的脱硝协同汞氧化催化剂, 以质量百分比计催化剂组成为: 载体 TiO<sub>2</sub> 85.9%, 活性组分 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.1%, 活性组分 WO<sub>3</sub> 1%, 活性组分 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5%, 活性组分 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 5%, 助催化剂 CuO 3%。将制备的催化剂粉碎过筛, 得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化



剂颗粒。

### 测试 3

取实施例 3 中制备的催化剂颗粒 0.2g 放入催化剂脱硝活性评价装置, 活性评价在内径为 8mm 的固定床反应器中进行。O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、NO/N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 经质量流量计控制后混合, 通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化来实现水蒸气的加入, 得到模拟烟气, 组成为 5%O<sub>2</sub>、1000ppmNO、1000NH<sub>3</sub>、500ppmSO<sub>2</sub>、10%H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> 为平衡气, 空速为 300000h<sup>-1</sup>。反应温度为 350℃, NH<sub>3</sub>/NO 为 1。气体成分由德国 SIEMENS 公司制造的 ULTRMAT 32 气体分析仪检测, 检测其脱硝效率为 79%。

取实施例 3 中制备的催化剂颗粒 0.2g 放入催化剂脱汞活性评价装置, 活性评价在内径为 8mm 的固定床反应器中进行。Hg<sup>0</sup>/N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、HCl/N<sub>2</sub>、NO/N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 经质量流量计控制后混合, 通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化来实现水蒸气的加入, 得到模拟烟气, 组成为 100μg/m<sup>3</sup>Hg<sup>0</sup>、5%O<sub>2</sub>、10ppmHCl、300ppmNO、50ppmNH<sub>3</sub>、500ppmSO<sub>2</sub>、10%H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> 为平衡气, 空速为 300000h<sup>-1</sup>。反应温度为 350℃。汞浓度由日本仪器株式会社(NIC)制造的 EMP-2 便携式测汞仪检测, 检测其零价汞氧化率为 73%。

### 实施例 4

1) 将 TiO<sub>2</sub> (纳米级锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>, 市售, 粒径小于 30nm) 在 110℃温度下干燥 18h, 作为载体;

2) 将偏钒酸铵和偏钨酸铵在 60℃温度下搅拌使之溶于草酸溶液中, 得到 pH 值小于 2 的溶液 A;

将硝酸铬在 30℃温度下搅拌使之溶于去离子水中, 得到溶液 B;

将草酸铌在 60℃ 温度下搅拌使之溶于去离子水中，得到溶液 C；

3) 将硝酸铁在 10℃ 温度下搅拌使之溶于去离子水中，得到溶液 E；

4) 将溶液 A、溶液 B 和溶液 C 与溶液 E 混合得到浸渍液，将步骤 1) 得到的载体浸渍于浸渍液中搅拌均匀，利用超声波清洗仪超声震荡 30min，再用水浴 80℃ 边蒸干边搅拌 30min，然后再烘箱中 110℃ 下烘 18h，再在 475℃ 温度条件下煅烧 4h，得到负载了  $V_2O_5$ 、 $WO_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Nb_2O_5$  和  $Fe_2O_3$  的脱硝协同汞氧化催化剂，以质量百分比计催化剂组成为：载体  $TiO_2$  92.2%，活性组分  $V_2O_5$  2.5%，活性组分  $WO_3$  5%，活性组分  $Cr_2O_3$  0.1%，活性组分  $Nb_2O_5$  0.1%，助催化剂  $Fe_2O_3$  0.1%。将制备的催化剂粉碎过筛，得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒。

#### 测试 4

取实施例 4 中制备的催化剂颗粒 0.2g 放入催化剂脱硝活性评价装置，活性评价在内径为 8mm 的固定床反应器中进行。 $O_2/N_2$ 、 $NO/N_2$ 、 $NH_3/N_2$ 、 $SO_2/N_2$  和  $N_2$  经质量流量计控制后混合，通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化来实现水蒸气的加入，得到模拟烟气，组成为 5% $O_2$ 、1000ppm $NO$ 、1000 $NH_3$ 、500ppm $SO_2$ 、10% $H_2O$ ， $N_2$  为平衡气，空速为 300000 $h^{-1}$ 。反应温度为 350℃， $NH_3/NO$  为 1。气体成分由德国 SIEMENS 公司制造的 ULTRMAT 32 气体分析仪检测，检测其脱硝效率为 83%。

取实施例 4 中制备的催化剂颗粒 0.2g 放入催化剂脱汞活性评价装置，活性评价在内径为 8mm 的固定床反应器中进行。 $Hg^0/N_2$ 、 $O_2/N_2$ 、 $HCl/N_2$ 、 $NO/N_2$ 、 $NH_3/N_2$ 、 $SO_2/N_2$  和  $N_2$  经质量流量计控制后混合，通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化来实现水蒸气的加入，得到模拟烟气，组成为

100 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{Hg}^0$ 、5% $\text{O}_2$ 、10ppmHCl、300ppmNO、50ppm $\text{NH}_3$ 、500ppm $\text{SO}_2$ 、10% $\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{N}_2$ 为平衡气，空速为300000 $\text{h}^{-1}$ 。反应温度为350 $^\circ\text{C}$ 。汞浓度由日本仪器株式会社(NIC)制造的EMP-2便携式测汞仪检测，检测其零价汞氧化率为79%。

### 实施例 5

1) 将 $\text{TiO}_2$ （纳米级锐钛矿型 $\text{TiO}_2$ ，市售，粒径小于30nm）在110 $^\circ\text{C}$ 温度下干燥18h，作为载体；

2) 将偏钒酸铵和偏钨酸铵在60 $^\circ\text{C}$ 温度下搅拌使之溶于酒石酸溶液中，得到pH值小于2的溶液A；

将硝酸铬在30 $^\circ\text{C}$ 温度下搅拌使之溶于去离子水中，得到溶液B；

将草酸铌在60 $^\circ\text{C}$ 温度下搅拌使之溶于去离子水中，得到溶液C；

3) 将硝酸铁在30 $^\circ\text{C}$ 温度下搅拌使之溶于酒石酸中，得到溶液E；

4) 将溶液A、溶液B和溶液C与溶液E混合得到浸渍液，将步骤1)得到的载体浸渍于浸渍液中搅拌均匀，利用超声波清洗仪超声震荡30min，再用水浴80 $^\circ\text{C}$ 边蒸干边搅拌30min，然后再烘箱中110 $^\circ\text{C}$ 下烘18h，再在475 $^\circ\text{C}$ 温度条件下煅烧4h，得到负载了 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的脱硝协同汞氧化催化剂，以质量百分比计催化剂组成为：载体 $\text{TiO}_2$  86%，活性组分 $\text{V}_2\text{O}_5$  2.5%，活性组分 $\text{WO}_3$  5%，活性组分 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  2.5%，活性组分 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  2.5%，助催化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.5%。将制备的催化剂粉碎过筛，得到粒径为60目至40目之间的催化剂颗粒。

### 测试 5

取实施例5中制备的催化剂颗粒0.2g放入催化剂脱硝活性评价装置，活性评价在内径为8mm的固定床反应器中进行。 $\text{O}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{NO}/\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3/\text{N}_2$ 、 $\text{SO}_2/\text{N}_2$

和  $N_2$  经质量流量计控制后混合, 通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化来实现水蒸气的加入, 得到模拟烟气, 组成为  $5\%O_2$ 、 $1000\text{ppmNO}$ 、 $1000\text{ppmNH}_3$ 、 $500\text{ppmSO}_2$ 、 $10\%H_2O$ ,  $N_2$  为平衡气, 空速为  $300000\text{h}^{-1}$ 。反应温度为  $350^\circ\text{C}$ ,  $\text{NH}_3/\text{NO}$  为 1。气体成分由德国 SIEMENS 公司制造的 ULTRMAT 32 气体分析仪检测, 检测其脱硝效率为 86%。

取实施例 5 中制备的催化剂颗粒 0.2g 放入催化剂脱汞活性评价装置, 活性评价在内径为 8mm 的固定床反应器中进行。  $\text{Hg}^0/\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{HCl}/\text{N}_2$ 、 $\text{NO}/\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3/\text{N}_2$ 、 $\text{SO}_2/\text{N}_2$  和  $N_2$  经质量流量计控制后混合, 通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化来实现水蒸气的加入, 得到模拟烟气, 组成为  $100\mu\text{g}/\text{m}^3\text{Hg}^0$ 、 $5\%O_2$ 、 $10\text{ppmHCl}$ 、 $300\text{ppmNO}$ 、 $50\text{ppmNH}_3$ 、 $500\text{ppmSO}_2$ 、 $10\%H_2O$ ,  $N_2$  为平衡气, 空速为  $300000\text{h}^{-1}$ 。反应温度为  $350^\circ\text{C}$ 。汞浓度由日本仪器株式会社(NIC)制造的 EMP-2 便携式测汞仪检测, 检测其零价汞氧化率为 84%。

### 实施例 6

1) 将  $\text{TiO}_2$  (纳米级锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ , 市售, 粒径小于 30nm) 在  $110^\circ\text{C}$  温度下干燥 18h, 作为载体;

2) 将偏钒酸铵和偏钨酸铵在  $60^\circ\text{C}$  温度下搅拌使之溶于草酸溶液中, 得到 pH 值小于 2 的溶液 A;

将硝酸铬在  $30^\circ\text{C}$  温度下搅拌使之溶于去离子水中, 得到溶液 B;

将草酸铈在  $60^\circ\text{C}$  温度下搅拌使之溶于去离子水中, 得到溶液 C;

3) 将硝酸铁在  $50^\circ\text{C}$  温度下搅拌使之溶于去离子水中, 得到溶液 E;

4) 将溶液 A、溶液 B 和溶液 C 与溶液 E 混合得到浸渍液, 将步骤 1) 得到的载体浸渍于浸渍液中搅拌均匀, 利用超声波清洗仪超声震荡 30min, 再用

水浴 80℃边蒸干边搅拌 30min, 然后再烘箱中 110℃下烘 18h, 再在 475℃温度条件下煅烧 4h, 得到负载了  $V_2O_5$ 、 $WO_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Nb_2O_5$  和  $Fe_2O_3$  的脱硝协同汞氧化催化剂, 以质量百分比计催化剂组成为: 载体  $TiO_2$  79.5%, 活性组分  $V_2O_5$  2.5%, 活性组分  $WO_3$  5%, 活性组分  $Cr_2O_3$  5%, 活性组分  $Nb_2O_5$  5%, 助催化剂  $Fe_2O_3$  3%。将制备的催化剂粉碎过筛, 得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒。

### 测试 6

取实施例 6 中制备的催化剂颗粒 0.2g 放入催化剂脱硝活性评价装置, 活性评价在内径为 8mm 的固定床反应器中进行。 $O_2/N_2$ 、 $NO/N_2$ 、 $NH_3/N_2$ 、 $SO_2/N_2$  和  $N_2$  经质量流量计控制后混合, 通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化来实现水蒸气的加入, 得到模拟烟气, 组成为 5% $O_2$ 、1000ppm $NO$ 、1000 $NH_3$ 、500ppm $SO_2$ 、10% $H_2O$ ,  $N_2$  为平衡气, 空速为  $300000h^{-1}$ 。反应温度为 350℃,  $NH_3/NO$  为 1。气体成分由德国 SIEMENS 公司制造的 ULTRMAT 32 气体分析仪检测, 检测其脱硝效率为 88%。

取实施例 6 中制备的催化剂颗粒 0.2g 放入催化剂脱汞活性评价装置, 活性评价在内径为 8mm 的固定床反应器中进行。 $Hg^0/N_2$ 、 $O_2/N_2$ 、 $HCl/N_2$ 、 $NO/N_2$ 、 $NH_3/N_2$ 、 $SO_2/N_2$  和  $N_2$  经质量流量计控制后混合, 通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化来实现水蒸气的加入, 得到模拟烟气, 组成为  $100\mu g/m^3 Hg^0$ 、5% $O_2$ 、10ppm $HCl$ 、300ppm $NO$ 、50ppm $NH_3$ 、500ppm $SO_2$ 、10% $H_2O$ ,  $N_2$  为平衡气, 空速为  $300000h^{-1}$ 。反应温度为 350℃。汞浓度由日本仪器株式会社(NIC)制造的 EMP-2 便携式测汞仪检测, 检测其零价汞氧化率为 87%。

### 实施例 7

1) 将  $\text{TiO}_2$  (纳米级锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ , 市售, 粒径小于 30nm) 在  $120^\circ\text{C}$  温度下干燥 24h, 作为载体;

2) 将偏钒酸铵和偏钨酸铵在  $70^\circ\text{C}$  温度下搅拌使之溶于草酸溶液中, 得到 pH 值小于 2 的溶液 A;

将硝酸铬在  $50^\circ\text{C}$  温度下搅拌使之溶于去离子水中, 得到溶液 B;

将草酸铌在  $70^\circ\text{C}$  温度下搅拌使之溶于去离子水中, 得到溶液 C;

3) 将钼酸铵在  $10^\circ\text{C}$  温度下搅拌使之溶于去离子水中, 得到溶液 F;

4) 将溶液 A、溶液 B 和溶液 C 与溶液 F 混合得到浸渍液, 将步骤 1) 得到的载体浸渍于浸渍液中搅拌均匀, 利用超声波清洗仪超声震荡 60min, 再用水浴  $90^\circ\text{C}$  边蒸干边搅拌 60min, 然后再烘箱中  $120^\circ\text{C}$  下烘 24h, 再在  $550^\circ\text{C}$  温度条件下煅烧 3h, 得到负载了  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{MoO}_3$  的脱硝协同汞氧化催化剂, 以质量百分比计催化剂组成为: 载体  $\text{TiO}_2$  84.7%, 活性组分  $\text{V}_2\text{O}_5$  5%, 活性组分  $\text{WO}_3$  10%, 活性组分  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.1%, 活性组分  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.1%, 助催化剂  $\text{MoO}_3$  0.1%。将制备的催化剂粉碎过筛, 得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒。

## 测试 7

取实施例 7 中制备的催化剂颗粒 0.2g 放入催化剂脱硝活性评价装置, 活性评价在内径为 8mm 的固定床反应器中进行。  $\text{O}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{NO}/\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3/\text{N}_2$ 、 $\text{SO}_2/\text{N}_2$  和  $\text{N}_2$  经质量流量计控制后混合, 通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化来实现水蒸气的加入, 得到模拟烟气, 组成为 5% $\text{O}_2$ 、1000ppm $\text{NO}$ 、1000ppm $\text{NH}_3$ 、500ppm $\text{SO}_2$ 、10% $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  为平衡气, 空速为  $30000\text{h}^{-1}$ 。反应温度

为 350℃, NH<sub>3</sub>/NO 为 1。气体成分由德国 SIEMENS 公司制造的 ULTRMAT 32 气体分析仪检测, 检测其脱硝效率为 90%。

取实施例 7 中制备的催化剂颗粒 0.2g 放入催化剂脱汞活性评价装置, 活性评价在内径为 8mm 的固定床反应器中进行。Hg<sup>0</sup>/N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、HCl/N<sub>2</sub>、NO/N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 经质量流量计控制后混合, 通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化来实现水蒸气的加入, 得到模拟烟气, 组成为 100μg/m<sup>3</sup>Hg<sup>0</sup>、5%O<sub>2</sub>、10ppmHCl、300ppmNO、50ppmNH<sub>3</sub>、500ppmSO<sub>2</sub>、10%H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> 为平衡气, 空速为 300000h<sup>-1</sup>。反应温度为 350℃。汞浓度由日本仪器株式会社(NIC)制造的 EMP-2 便携式测汞仪检测, 检测其零价汞氧化率为 89%。

### 实施例 8

1) 将 TiO<sub>2</sub> (纳米级锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>, 市售, 粒径小于 30nm) 在 120℃温度下干燥 24h, 作为载体;

2) 将偏钒酸铵和偏钨酸铵在 70℃温度下搅拌使之溶于酒石酸溶液中, 得到 pH 值小于 2 的溶液 A;

将硝酸铬在 50℃温度下搅拌使之溶于去离子水中, 得到溶液 B;

将草酸铌在 70℃温度下搅拌使之溶于去离子水中, 得到溶液 C;

3) 将钼酸铵在 30℃温度下搅拌使之溶于酒石酸中, 得到溶液 F;

4) 将溶液 A、溶液 B 和溶液 C 与溶液 F 混合得到浸渍液, 将步骤 1) 得到的载体浸渍于浸渍液中搅拌均匀, 利用超声波清洗仪超声震荡 60min, 再用水浴 90℃边蒸干边搅拌 60min, 然后再烘箱中 120℃下烘 24h, 再在 550℃温度条件下煅烧 3h, 得到负载了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 的脱硝协同汞氧化催化剂, 以质量百分比计催化剂组成为: 载体 TiO<sub>2</sub> 78.5%, 活性组分 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

5%，活性组分  $\text{WO}_3$  10%，活性组分  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  2.5%，活性组分  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  2.5%，助催化剂  $\text{MoO}_3$  1.5%。将制备的催化剂粉碎过筛，得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒。

### 测试 8

取实施例 8 中制备的催化剂颗粒 0.2g 放入催化剂脱硝活性评价装置，活性评价在内径为 8mm 的固定床反应器中进行。 $\text{O}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{NO}/\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3/\text{N}_2$ 、 $\text{SO}_2/\text{N}_2$  和  $\text{N}_2$  经质量流量计控制后混合，通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化来实现水蒸气的加入，得到模拟烟气，组成为 5% $\text{O}_2$ 、1000ppm $\text{NO}$ 、1000 $\text{NH}_3$ 、500ppm $\text{SO}_2$ 、10% $\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{N}_2$  为平衡气，空速为 300000 $\text{h}^{-1}$ 。反应温度为 350℃， $\text{NH}_3/\text{NO}$  为 1。气体成分由德国 SIEMENS 公司制造的 ULTRMAT 32 气体分析仪检测，检测其脱硝效率为 94%。

取实施例 8 中制备的催化剂颗粒 0.2g 放入催化剂脱汞活性评价装置，活性评价在内径为 8mm 的固定床反应器中进行。 $\text{Hg}^0/\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{HCl}/\text{N}_2$ 、 $\text{NO}/\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3/\text{N}_2$ 、 $\text{SO}_2/\text{N}_2$  和  $\text{N}_2$  经质量流量计控制后混合，通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化来实现水蒸气的加入，得到模拟烟气，组成为 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{Hg}^0$ 、5% $\text{O}_2$ 、10ppm $\text{HCl}$ 、300ppm $\text{NO}$ 、50ppm $\text{NH}_3$ 、500ppm $\text{SO}_2$ 、10% $\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{N}_2$  为平衡气，空速为 300000 $\text{h}^{-1}$ 。反应温度为 350℃。汞浓度由日本仪器株式会社(NIC)制造的 EMP-2 便携式测汞仪检测，检测其零价汞氧化率为 91%。

### 实施例 9

1) 将  $\text{TiO}_2$  (纳米级锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ ，市售，粒径小于 30nm) 在 120℃温度下干燥 24h，作为载体；

2) 将偏钒酸铵和偏钨酸铵在 70℃温度下搅拌使之溶于草酸溶液中，得到



pH 值小于 2 的溶液 A;

将硝酸铬在 50℃ 温度下搅拌使之溶于去离子水中, 得到溶液 B;

将草酸铌在 70℃ 温度下搅拌使之溶于去离子水中, 得到溶液 C;

3) 将钼酸铵在 50℃ 温度下搅拌使之溶于去离子水中, 得到溶液 F;

4) 将溶液 A、溶液 B 和溶液 C 与溶液 F 混合得到浸渍液, 将步骤 1) 得到的载体浸渍于浸渍液中搅拌均匀, 利用超声波清洗仪超声震荡 60min, 再用水浴 90℃ 边蒸干边搅拌 60min, 然后再烘箱中 120℃ 下烘 24h, 再在 550℃ 温度条件下煅烧 3h, 得到负载了  $V_2O_5$ 、 $WO_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Nb_2O_5$  和  $MoO_3$  的脱硝协同汞氧化催化剂, 以质量百分比计催化剂组成为: 载体  $TiO_2$  72%, 活性组分  $V_2O_5$  5%, 活性组分  $WO_3$  10%, 活性组分  $Cr_2O_3$  5%, 活性组分  $Nb_2O_5$  5%, 助催化剂  $MoO_3$  3%。将制备的催化剂粉碎过筛, 得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒。

## 测试 9

取实施例 9 中制备的催化剂颗粒 0.2g 放入催化剂脱硝活性评价装置, 活性评价在内径为 8mm 的固定床反应器中进行。  $O_2/N_2$ 、 $NO/N_2$ 、 $NH_3/N_2$ 、 $SO_2/N_2$  和  $N_2$  经质量流量计控制后混合, 通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化来实现水蒸气的加入, 得到模拟烟气, 组成为 5% $O_2$ 、1000ppm $NO$ 、1000 $NH_3$ 、500ppm $SO_2$ 、10% $H_2O$ ,  $N_2$  为平衡气, 空速为  $300000h^{-1}$ 。反应温度为 350℃,  $NH_3/NO$  为 1。气体成分由德国 SIEMENS 公司制造的 ULTRMAT 32 气体分析仪检测, 检测其脱硝效率为 96%。

取实施例 9 中制备的催化剂颗粒 0.2g 放入催化剂脱汞活性评价装置, 活性评价在内径为 8mm 的固定床反应器中进行。  $Hg^0/N_2$ 、 $O_2/N_2$ 、 $HCl/N_2$ 、 $NO/N_2$ 、

$\text{NH}_3/\text{N}_2$ 、 $\text{SO}_2/\text{N}_2$  和  $\text{N}_2$  经质量流量计控制后混合，通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化来实现水蒸气的加入，得到模拟烟气，组成为  $100\mu\text{g}/\text{m}^3\text{Hg}^0$ 、 $5\%\text{O}_2$ 、 $10\text{ppmHCl}$ 、 $300\text{ppmNO}$ 、 $50\text{ppmNH}_3$ 、 $500\text{ppmSO}_2$ 、 $10\%\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{N}_2$  为平衡气，空速为  $300000\text{h}^{-1}$ 。反应温度为  $350^\circ\text{C}$ 。汞浓度由日本仪器株式会社(NIC)制造的 EMP-2 便携式测汞仪检测，检测其零价汞氧化率为 95%。

以上所述的实施例只是本发明的一种较佳的方案，并非对本发明作任何形式上的限制，在不超出权利要求所记载的技术方案的前提下还有其它的变体及改型。

## 权利要求书

1. 一种用于硝汞协同控制的催化剂，其特征在于：所述催化剂由以下质量百分比计的组分制成：

载体： $\text{TiO}_2$  72-98.6%，

活性组分： $\text{V}_2\text{O}_5$  0.1-5%、 $\text{WO}_3$  1-10%、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.1-5%和 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.1-5%，

助催化剂 0.1-3%。

2. 根据权利要求 1 所述的用于硝汞协同控制的催化剂，其特征在于：所述助催化剂选自  $\text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$  中的一种。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的用于硝汞协同控制的催化剂，其特征在于：所述  $\text{TiO}_2$  为纳米级锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ ，其粒径小于 30nm。

4. 一种用于硝汞协同控制的催化剂的制备方法，其特征在于：包括如下步骤：

1) 将  $\text{TiO}_2$  干燥后作为载体；

2) 将偏钒酸铵和偏钨酸铵在 50°C-70°C 温度下搅拌使之溶于草酸或酒石酸溶液中，得到 pH 值小于 2 的溶液 A；

将硝酸铬在 10-50°C 温度下搅拌使之溶于去离子水或酒石酸中，得到溶液 B；

将草酸铌在 50-70°C 温度下搅拌使之溶于去离子水或酒石酸中，得到溶液 C；

3) 将硝酸铜在 10-50°C 温度下搅拌使之溶于去离子水或酒石酸中，得到溶液 D；

或将硝酸铁在 10-50°C 温度下搅拌使之溶于去离子水或酒石酸中，得到溶液 E；

或将钼酸铵在 10-50℃温度下搅拌使之溶于去离子水或酒石酸中，得到溶液 F；

4) 将溶液 A、溶液 B 和溶液 C 与溶液 D、溶液 E、溶液 F 中的一种混合得到浸渍液，将步骤 1) 得到的载体浸渍于浸渍液中搅拌均匀，超声震荡，再用水浴边蒸干边搅拌 10-60min，然后在烘箱中烘干，再在 400℃-550℃温度条件下煅烧 3-5h 后，得到用于硝汞协同控制的催化剂。

5. 根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于：步骤 1) 中干燥为在 105℃-120℃温度下干燥 12h-24h。

6. 根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于：步骤 4) 中超声震荡时间为 10-60min。

7. 根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于：步骤 4) 中水浴温度为 70-90℃。

8. 根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于：步骤 4) 中烘箱中烘干条件为：105-120℃下烘 12-24h。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2013/089075

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 21/06 (2006.01) i; B01J 23/22 (2006.01) i; B01J 23/30 (2006.01) i; B01J 23/26 (2006.01) i; B01J 23/20 (2006.01) i; B01D 53/64 (2006.01) i; B01D 53/60 (2006.01) i; B01D 53/58 (2006.01) i

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)

B01J 21/-; B01J 23/-; B01D 53/-

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)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, Elsevier Science Direct: denitrat+, demercurat+, cataly+, titanium, vanadium, tungsten, chromium, niomium, niobic

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102335603 A (CPI YUANDA ENVIRONMENTAL PROTECTION ENG CO LTD et al.) 01 February 2012 (01.02.2012) the whole document	1-8
A	CN 102294248 A (UNIV ZHEJIANG) 28 December 2011 (28.12.2011) the whole document	1-8
A	CN 101972652 A (UNIV SHANGHAI JIAOTONG) 16 February 2011 (16.02.2011) the whole document	1-8
A	CN 101528343 A (BABCOCK-HITACHI KK) 09 September 2009 (09.09.2009) the whole document	1-8
A	JP S5355492 A (KOBE STEEL LTD) 19 May 1978 (19.05.1978) the whole document	1-8

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>“&amp;” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 25 July 2014	Date of mailing of the international search report 09 September 2014
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	Authorized officer  YANG, Ying  Telephone No. (86-10) 62084851

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2013/089075

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102335603 A	01 February 2012	None	
CN 102294248 A	28 December 2011	None	
CN 101972652 A	16 February 2011	CN 101972652 B	09 May 2012
CN 101528343 A	09 September 2009	US 2009311155 A1	17 December 2009
		WO 2008035773 A1	27 March 2008
		CN 101528343 B	25 April 2012
		KR 20090075787 A	09 July 2009
		EP 2075060 A4	19 May 2010
		JP 5097709 B2	12 December 2012
		KR 101153533 B1	11 June 2012
		US 7842644 B2	30 November 2010
		CA 2662593 A1	27 March 2008
		EP 2075060 A1	01 July 2009
		JPWO 2008035773 A1	28 January 2010
JP S5355492 A	19 May 1978	None	

<p>A. 主题的分类</p> <p>B01J 21/06(2006.01)i; B01J 23/22(2006.01)i; B01J 23/30(2006.01)i; B01J 23/26(2006.01)i; B01J 23/20(2006.01)i; B01D 53/64(2006.01)i; B01D 53/60(2006.01)i; B01D 53/58(2006.01)i</p> <p>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</p>																														
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>B01J21/-; B01J23/-; B01D53/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, Elsevier Science Direct: 硝, 汞, 催化, 钛, Ti, 钒, V, 钨, W, 铬, Cr, 铌, Nb, denitrat+, demercurat+, cataly+, titanium, vanadium, tungsten, chromium, nioium, niobic</p>																														
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 102335603 A (中电投远达环保工程有限公司等) 2012年 2月 01日 (2012 - 02 - 01) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102294248 A (浙江大学) 2011年 12月 28日 (2011 - 12 - 28) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101972652 A (上海交通大学) 2011年 2月 16日 (2011 - 02 - 16) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101528343 A (巴布考克日立株式会社) 2009年 9月 09日 (2009 - 09 - 09) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP S5355492 A (KOBELITE LTD) 1978年 5月 19日 (1978 - 05 - 19) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <p>* 引用文件的具体类型:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</td> <td>“&amp;” 同族专利的文件</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 102335603 A (中电投远达环保工程有限公司等) 2012年 2月 01日 (2012 - 02 - 01) 全文	1-8	A	CN 102294248 A (浙江大学) 2011年 12月 28日 (2011 - 12 - 28) 全文	1-8	A	CN 101972652 A (上海交通大学) 2011年 2月 16日 (2011 - 02 - 16) 全文	1-8	A	CN 101528343 A (巴布考克日立株式会社) 2009年 9月 09日 (2009 - 09 - 09) 全文	1-8	A	JP S5355492 A (KOBELITE LTD) 1978年 5月 19日 (1978 - 05 - 19) 全文	1-8	“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“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	“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“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	“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)	“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	“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	“&” 同族专利的文件	“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	
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																												
A	CN 102335603 A (中电投远达环保工程有限公司等) 2012年 2月 01日 (2012 - 02 - 01) 全文	1-8																												
A	CN 102294248 A (浙江大学) 2011年 12月 28日 (2011 - 12 - 28) 全文	1-8																												
A	CN 101972652 A (上海交通大学) 2011年 2月 16日 (2011 - 02 - 16) 全文	1-8																												
A	CN 101528343 A (巴布考克日立株式会社) 2009年 9月 09日 (2009 - 09 - 09) 全文	1-8																												
A	JP S5355492 A (KOBELITE LTD) 1978年 5月 19日 (1978 - 05 - 19) 全文	1-8																												
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“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																													
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“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																													
“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)	“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																													
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	“&” 同族专利的文件																													
“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																														
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2014年 7月 25日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2014年 9月 09日</p>																													
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>	<p>受权官员</p> <p>杨颖</p> <p>电话号码 (86-10)62084851</p>																													

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2013/089075

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102335603	A	2012年 2月 01日	无			
CN	102294248	A	2011年 12月 28日	无			
CN	101972652	A	2011年 2月 16日	CN	101972652	B	2012年 5月 09日
CN	101528343	A	2009年 9月 09日	US	2009311155	A1	2009年 12月 17日
				WO	2008035773	A1	2008年 3月 27日
				CN	101528343	B	2012年 4月 25日
				KR	20090075787	A	2009年 7月 09日
				EP	2075060	A4	2010年 5月 19日
				JP	5097709	B2	2012年 12月 12日
				KR	101153533	B1	2012年 6月 11日
				US	7842644	B2	2010年 11月 30日
				CA	2662593	A1	2008年 3月 27日
				EP	2075060	A1	2009年 7月 01日
				JPWO	2008035773	A1	2010年 1月 28日
JP	S5355492	A	1978年 5月 19日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)