



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103464142 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 25

(21) 申请号 201310471083. 8

(22) 申请日 2013. 10. 10

(71) 申请人 西北化工研究院

地址 710061 陕西省西安市雁塔区雁翔路
99 号

(72) 发明人 李飞 兰力强 侯鑫 黄伟 孙权
满雪

(74) 专利代理机构 西安创知专利事务所 61213
代理人 谭文琰

(51) Int. Cl.

B01J 23/30 (2006. 01)

B01D 53/90 (2006. 01)

B01D 53/56 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂
及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂,包括载体和活性组分,所述活性组分为二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆,所述载体为锐钛矿型 TiO_2 ,所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 $(1 \sim 2) : (1 \sim 2) : (1 \sim 2)$,所述活性组分与载体的质量比为 $1 : (10 \sim 20)$ 。另外,本发明还公开了该催化剂的制备方法。本发明的催化剂具有较好的抗水蒸气、抗二氧化硫中毒性能,在较宽的温度范围具有较高的选择还原氮氧化物活性,选择性高,稳定性强,催化还原氮氧化物为无害的氮气和水,在 350°C 连续反应 50h 不失活,转化率在 90% 以上。

1. 一种用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂,包括载体和活性组分,其特征在于,所述活性组分为二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆,所述载体为锐钛矿型 TiO_2 ,所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 $(1 \sim 2) : (1 \sim 2) : (1 \sim 2)$,所述活性组分与载体的质量比为 $1 : (10 \sim 20)$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂,其特征在于,所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 $(1.2 \sim 1.5) : 2 : (1.2 \sim 1.5)$,所述活性组分与载体的质量比为 $(1.2 \sim 1.5) : 20$ 。

3. 根据权利要求 2 所述的用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂,其特征在于,所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 $1.4 : 2 : 1.2$,所述活性组分与载体的质量比为 $1.3 : 20$ 。

4. 一种制备如权利要求 1、2 或 3 所述催化剂的方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

步骤一、将硝酸亚铈、偏钨酸铵和硝酸锆溶解于水中,搅拌均匀得到混合溶液;

步骤二、将工业级锐钛矿型 TiO_2 浸渍于步骤一中所述混合溶液中,然后在搅拌条件下向混合溶液中加入尿素,待尿素完全溶解后将混合溶液加热至 $95^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$,保温搅拌直至得到粘稠状液固混合物;所述尿素的加入量为 TiO_2 质量的 $5\% \sim 8\%$;

步骤三、将步骤二中所述粘稠状液固混合物在 $100^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 下干燥 $6\text{h} \sim 10\text{h}$,然后在 $400^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 下焙烧 $3\text{h} \sim 5\text{h}$,得到用于选择催化还原氮氧化物的催化剂。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,步骤二中所述尿素的加入量为 TiO_2 质量的 6% 。

6. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,步骤三中所述干燥的温度为 110°C ,干燥时间为 8h 。

7. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,步骤三中所述焙烧的温度为 500°C ,焙烧时间为 4h 。

用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于低温脱硝催化剂制备技术领域,具体涉及一种用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 氮氧化物是化石燃料与空气在高温燃烧时产生的,90%以上的NO来源于矿物燃料(如煤、石油、天然气等)的燃烧过程。由于燃煤烟气、汽车尾气的过度排放,大气中NO_x(NO>90%,NO₂<10%)浓度已呈上升趋势。NO在阳光作用下,易形成化学烟雾,危害人体的呼吸系统,NO还是破坏大气臭氧层和形成酸雨的前驱气体之一。为了保护环境,世界各国特别是发达国家对NO_x排放有严格的限制,排放标准越来越严格。自2012年1月1日起我国开始实施的《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223-2011)规定的NO_x排放限值(以NO₂计),要求大部分燃煤锅炉执行100mg/m³的标准,部分燃煤锅炉执行200mg/m³的标准;新建燃油锅炉全部执行100mg/m³的标准,现有燃油锅炉全部执行200mg/m³的标准。

[0003] 如何有效地消除NO_x技术已成为当今环境保护中的重要课题。在众多NO_x净化技术中,以NH₃类化合物为还原剂在催化剂的作用下选择性还原NO_x成为N₂的技术(简称为NH₃-SCR)是减少固定源和移动源NO_x排放的一项行之有效的技术之一。目前应用最多的商用催化剂是V₂O₅-WO₃/TiO₂或V₂O₅-MoO₃/TiO₂。该催化剂的优点是具有较高的NO_x消除活性,而且以TiO₂为载体抗SO₂中毒性能较好。但是该催化剂在实际应用中存在一些问题:一是使用温度多为350-450℃,具有温度窗口窄的缺点,而且在温度高于400℃时由于NH₃的非选择氧化反应的发生,会生成较大量的温室气体N₂O;二是催化剂体系中的活性组分V本身就是一种有毒物质。鉴于上述问题,需要研发新型的非钒体系催化剂。新型催化剂在较宽的温度范围具有较高的NO_x消除活性及选择性,且对生态环境没有毒害作用,可用于烟道气或柴油机及贫燃发动机尾气中的NO_x的消除。

[0004] 中国专利CN2024119884A公开了一种铁钛复合氧化物添加其他过渡金属氧化物的催化剂。该催化剂在中低温(150-300℃)具有较高的活性和稳定性。但是该催化剂在高温区域(>350℃)活性较差。在锰基系列的催化剂表现出了较好的低温条脱硝活性,但由于锰系催化剂在抗水蒸气中毒能力方面存在不足,所以限制该种催化剂的应用(Chemical engineering journal, 195-196:323-331, 2012)。中国专利CN1166438C公开了一种以NH₃为还原剂可以选择还原NO生成N₂的催化剂。该催化剂以ZSM-5分子筛为载体,负载以质量分数为0.5-10%的铁和0.1-15%的钼。该催化剂在400℃、空速为60000-80000h⁻¹等条件下NO的转化率均达到96%以上。经过50h的寿命试验其催化活性没有任何影响。但是该催化剂在低温区域(<400℃)活性较差。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于针对上述现有技术的不足,提供一种用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂。该催化剂具有较好的抗水蒸气、抗二氧化硫中毒性能,同

时克服了目前常用的 NH_3 -SCR 钒基催化剂体系存在操作温度窗口窄、高温时 N_2 生成的选择性低以及对生态环境和人体健康存在潜在的危害等缺陷。该催化剂可在较宽的温度范围 ($200^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$) 具有较高的选择还原氮氧化物活性,选择性高,稳定性强,在 350°C 连续反应 50h 不失活,转化率在 90% 以上。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:一种用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂,包括载体和活性组分,其特征在于,所述活性组分为二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆,所述载体为锐钛矿型 TiO_2 ,所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 $(1 \sim 2) : (1 \sim 2) : (1 \sim 2)$,所述活性组分与载体的质量比为 $1 : (10 \sim 20)$ 。

[0007] 上述的用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂,所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 $(1.2 \sim 1.5) : 2 : (1.2 \sim 1.5)$,所述活性组分与载体的质量比为 $(1.2 \sim 1.5) : 20$ 。

[0008] 上述的用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂,所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 $1.4 : 2 : 1.2$,所述活性组分与载体的质量比为 $1.3 : 20$ 。

[0009] 另外,本发明还提供了上述催化剂的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

[0010] 步骤一、将硝酸亚铈、偏钨酸铵和硝酸锆溶解于水中,搅拌均匀得到混合溶液;

[0011] 步骤二、将工业级锐钛矿型 TiO_2 浸渍于步骤一中所述混合溶液中,然后在搅拌条件下向混合溶液中加入尿素,待尿素完全溶解后将混合溶液加热至 $95^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$,保温搅拌直至得到粘稠状液固混合物;所述尿素的加入量为 TiO_2 质量的 $5\% \sim 8\%$;

[0012] 步骤三、将步骤二中所述粘稠状液固混合物在 $100^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 下干燥 $6\text{h} \sim 10\text{h}$,然后在 $400^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 下焙烧 $3\text{h} \sim 5\text{h}$,得到用于选择催化还原氮氧化物的催化剂。

[0013] 上述的方法,步骤二中所述尿素的加入量为 TiO_2 质量的 6% 。

[0014] 上述的方法,步骤三中所述干燥的温度为 110°C ,干燥时间为 8h 。

[0015] 上述的方法,步骤三中所述焙烧的温度为 500°C ,焙烧时间为 4h 。

[0016] 本发明与现有技术相比具有以下优点:

[0017] 1、本发明的催化剂制备原料低廉易得,制备步骤简单、使用条件宽泛。

[0018] 2、本发明的催化剂可在较宽的温度范围 ($200^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$) 具有较高的选择还原氮氧化物活性,选择性高,稳定性强。

[0019] 3、本发明的催化剂易于涂覆在蜂窝陶瓷上,有望取代 V 基催化剂成为可用于燃煤电厂的烟道气、硝酸生产厂的尾气以及柴油机尾气净化技术。

[0020] 4、本发明的催化剂催化还原氮氧化物为无害的氮气和水,在 350°C 连续反应 50h 不失活,转化率在 90% 以上。

[0021] 5、本发明的催化剂具有较好的抗水蒸气、抗二氧化硫中毒性能,同时克服了目前常用的 NH_3 -SCR 钒基催化剂体系存在操作温度窗口窄、高温时 N_2 生成的选择性低以及对生态环境和人体健康存在潜在的危害等缺陷。

[0022] 6、本发明的催化剂可用于移动源或固定燃烧装置包括各种机动车发动机和燃煤电厂尾气氮氧化物的净化。使用时置于尾气管道中,在催化剂的上游喷入还原剂氨气和尾气混合,其中以 NH_3 计用量与 NO 的摩尔比为 1。

[0023] 下面通过实施例,对本发明的技术方案做进一步的详细描述。

具体实施方式

[0024] 实施例 1

[0025] 本实施例的用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂,包括载体和活性组分,所述活性组分为二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆,所述载体为锐钛矿型 TiO_2 ,所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 1 : 1 : 1,所述活性组分与载体的质量比为 1 : 19。

[0026] 本实施例的催化剂的制备方法为:

[0027] 步骤一、将 4.34g 硝酸亚铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、2.64g 偏钨酸铵(三氧化钨含量不小于 88wt%,以 88wt% 计)和 4.29g 五水硝酸锆溶解于水中,搅拌均匀得到混合溶液;

[0028] 步骤二、将 100g 工业级锐钛矿型 TiO_2 粉末浸渍于步骤一中所述混合溶液中,然后在搅拌条件下向混合溶液中加入 6g 尿素,待尿素完全溶解后将混合溶液加热至 98℃,保温搅拌直至得到粘稠状液固混合物;

[0029] 步骤三、将步骤二中所述粘稠状液固混合物在 110℃ 下干燥 8h,然后在 500℃ 下焙烧 4h,得到用于选择催化还原氮氧化物的催化剂。

[0030] 实施例 2

[0031] 本实施例的用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂,包括载体和活性组分,所述活性组分为二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆,所述载体为锐钛矿型 TiO_2 ,所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 2 : 1 : 1,所述活性组分与载体的质量比为 1 : 14.3。

[0032] 本实施例的催化剂的制备方法为:

[0033] 步骤一、将 8.68g 硝酸亚铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、2.64g 偏钨酸铵(三氧化钨含量不小于 88wt%,以 88wt% 计)和 4.29g 五水硝酸锆溶解于水中,搅拌均匀得到混合溶液;

[0034] 步骤二、将 100g 工业级锐钛矿型 TiO_2 粉末浸渍于步骤一中所述混合溶液中,然后在搅拌条件下向混合溶液中加入 5g 尿素,待尿素完全溶解后将混合溶液加热至 100℃,保温搅拌直至得到粘稠状液固混合物;

[0035] 步骤三、将步骤二中所述粘稠状液固混合物在 120℃ 下干燥 6h,然后在 550℃ 下焙烧 3h,得到用于选择催化还原氮氧化物的催化剂。

[0036] 实施例 3

[0037] 本实施例的用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂,包括载体和活性组分,所述活性组分为二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆,所述载体为锐钛矿型 TiO_2 ,所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 2 : 1 : 2,所述活性组分与载体的质量比为 1 : 12.2。

[0038] 本实施例的催化剂的制备方法为:

[0039] 步骤一、将 8.68g 硝酸亚铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、2.64g 偏钨酸铵(三氧化钨含量不小于 88wt%,以 88wt% 计)和 8.58g 五水硝酸锆溶解于水中,搅拌均匀得到混合溶液;

[0040] 步骤二、将 100g 工业级锐钛矿型 TiO_2 粉末浸渍于步骤一中所述混合溶液中,然后在搅拌条件下向混合溶液中加入 8g 尿素,待尿素完全溶解后将混合溶液加热至 95℃,保温搅拌直至得到粘稠状液固混合物;

[0041] 步骤三、将步骤二中所述粘稠状液固混合物在 100℃ 下干燥 10h,然后在 400℃ 下焙烧 5h,得到用于选择催化还原氮氧化物的催化剂。

[0042] 实施例 4

[0043] 本实施例的用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂,包括载体和活性组分,所述活性组分为二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆,所述载体为锐钛矿型 TiO_2 ,所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 2 : 2 : 2,所述活性组分与载体的质量比为 1 : 10。

[0044] 本实施例的催化剂的制备方法为:

[0045] 步骤一、将 8.68g 硝酸亚铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、5.28g 偏钨酸铵(三氧化钨含量不小于 88wt%,以 88wt% 计)和 8.58g 五水硝酸锆溶解于水中,搅拌均匀得到混合溶液;

[0046] 步骤二、将 105.4g 工业级锐钛矿型 TiO_2 粉末浸渍于步骤一中所述混合溶液中,然后在搅拌条件下向混合溶液中加入 6g 尿素,待尿素完全溶解后将混合溶液加热至 98℃,保温搅拌直至得到粘稠状液固混合物;

[0047] 步骤三、将步骤二中所述粘稠状液固混合物在 110℃ 下干燥 8h,然后在 500℃ 下焙烧 4h,得到用于选择催化还原氮氧化物的催化剂。

[0048] 实施例 5

[0049] 本实施例的用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂,包括载体和活性组分,所述活性组分为二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆,所述载体为锐钛矿型 TiO_2 ,所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 1 : 2 : 2,所述活性组分与载体的质量比为 1 : 11。

[0050] 本实施例的催化剂的制备方法为:

[0051] 步骤一、将 4.34g 硝酸亚铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、5.28g 偏钨酸铵(三氧化钨含量不小于 88wt%,以 88wt% 计)和 8.58g 五水硝酸锆溶解于水中,搅拌均匀得到混合溶液;

[0052] 步骤二、将 100g 工业级锐钛矿型 TiO_2 粉末浸渍于步骤一中所述混合溶液中,然后在搅拌条件下向混合溶液中加入 6g 尿素,待尿素完全溶解后将混合溶液加热至 98℃,保温搅拌直至得到粘稠状液固混合物;

[0053] 步骤三、将步骤二中所述粘稠状液固混合物在 120℃ 下干燥 6h,然后在 550℃ 下焙烧 4h,得到用于选择催化还原氮氧化物的催化剂。

[0054] 实施例 6

[0055] 本实施例的用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂,包括载体和活性组分,所述活性组分为二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆,所述载体为锐钛矿型 TiO_2 ,所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 1 : 1 : 2,所述活性组分与载体的质量比为 1 : 15.4。

[0056] 本实施例的催化剂的制备方法为:

[0057] 步骤一、将 4.34g 硝酸亚铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、2.64g 偏钨酸铵(三氧化钨含量不小于 88wt%,以 88wt% 计)和 8.58g 五水硝酸锆溶解于水中,搅拌均匀得到混合溶液;

[0058] 步骤二、将 100g 工业级锐钛矿型 TiO_2 粉末浸渍于步骤一中所述混合溶液中,然后在搅拌条件下向混合溶液中加入 7g 尿素,待尿素完全溶解后将混合溶液加热至 95℃,保温搅拌直至得到粘稠状液固混合物;

[0059] 步骤三、将步骤二中所述粘稠状液固混合物在 100℃ 下干燥 10h,然后在 450℃ 下焙烧 3h,得到用于选择催化还原氮氧化物的催化剂。

[0060] 实施例 7

[0061] 本实施例的用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂,包括载体和活性组分,所述活性组分为二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆,所述载体为锐钛矿型 TiO_2 ,所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 1 : 2 : 1,所述活性组分与载体的质量比为 1 : 20。

[0062] 本实施例的催化剂的制备方法为：

[0063] 步骤一、将 4.34g 硝酸亚铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、5.28g 偏钨酸铵(三氧化钨含量不小于 88wt%，以 88wt% 计)和 4.29g 五水硝酸锆溶解于水中，搅拌均匀得到混合溶液；

[0064] 步骤二、将 151.8g 工业级锐钛矿型 TiO_2 粉末浸渍于步骤一中所述混合溶液中，然后在搅拌条件下向混合溶液中加入 12g 尿素，待尿素完全溶解后将混合溶液加热至 99℃，保温搅拌直至得到粘稠状液固混合物；

[0065] 步骤三、将步骤二中所述粘稠状液固混合物在 100℃ 下干燥 9h，然后在 400℃ 下焙烧 5h，得到用于选择催化还原氮氧化物的催化剂。

[0066] 实施例 8

[0067] 本实施例的用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂，包括载体和活性组分，所述活性组分为二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆，所述载体为锐钛矿型 TiO_2 ，所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 2 : 2 : 1，所述活性组分与载体的质量比为 1 : 10.7。

[0068] 本实施例的催化剂的制备方法为：

[0069] 步骤一、将 8.68g 硝酸亚铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、5.28g 偏钨酸铵(三氧化钨含量不小于 88wt%，以 88wt% 计)和 4.29g 五水硝酸锆溶解于水中，搅拌均匀得到混合溶液；

[0070] 步骤二、将 100g 工业级锐钛矿型 TiO_2 粉末浸渍于步骤一中所述混合溶液中，然后在搅拌条件下向混合溶液中加入 6g 尿素，待尿素完全溶解后将混合溶液加热至 98℃，保温搅拌直至得到粘稠状液固混合物；

[0071] 步骤三、将步骤二中所述粘稠状液固混合物在 110℃ 下干燥 8h，然后在 500℃ 下焙烧 4h，得到用于选择催化还原氮氧化物的催化剂。

[0072] 实施例 9

[0073] 本实施例的用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂，包括载体和活性组分，所述活性组分为二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆，所述载体为锐钛矿型 TiO_2 ，所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 1.4 : 2 : 1.2，所述活性组分与载体的质量比为 1.3 : 20。

[0074] 本实施例的催化剂的制备方法为：

[0075] 步骤一、将 6.08g 硝酸亚铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、5.28g 偏钨酸铵(三氧化钨含量不小于 88wt%，以 88wt% 计)和 5.15g 五水硝酸锆溶解于水中，搅拌均匀得到混合溶液；

[0076] 步骤二、将 131g 工业级锐钛矿型 TiO_2 粉末浸渍于步骤一中所述混合溶液中，然后在搅拌条件下向混合溶液中加入 7.86g 尿素，待尿素完全溶解后将混合溶液加热至 98℃，保温搅拌直至得到粘稠状液固混合物；

[0077] 步骤三、将步骤二中所述粘稠状液固混合物在 110℃ 下干燥 8h，然后在 500℃ 下焙烧 4h，得到用于选择催化还原氮氧化物的催化剂。

[0078] 实施例 10

[0079] 本实施例的用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂，包括载体和活性组分，所述活性组分为二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆，所述载体为锐钛矿型 TiO_2 ，所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 1.2 : 2 : 1.5，所述活性组分与载体的质量比为 1.4 : 20。

[0080] 本实施例的催化剂的制备方法为：

[0081] 步骤一、将 5.21g 硝酸亚铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、5.28g 偏钨酸铵(三氧化钨含量不小于 88wt%,以 88wt% 计)和 6.44g 五水硝酸锆溶解于水中,搅拌均匀得到混合溶液;

[0082] 步骤二、将 122g 工业级锐钛矿型 TiO_2 粉末浸渍于步骤一中所述混合溶液中,然后在搅拌条件下向混合溶液中加入 8.5g 尿素,待尿素完全溶解后将混合溶液加热至 95℃,保温搅拌直至得到粘稠状液固混合物;

[0083] 步骤三、将步骤二中所述粘稠状液固混合物在 100℃ 下干燥 10h,然后在 450℃ 下焙烧 3h,得到用于选择催化还原氮氧化物的催化剂。

[0084] 实施例 11

[0085] 本实施例的用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂,包括载体和活性组分,所述活性组分为二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆,所述载体为锐钛矿型 TiO_2 ,所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 1.2 : 2 : 1.2,所述活性组分与载体的质量比为 1.2 : 20。

[0086] 本实施例的催化剂的制备方法为:

[0087] 步骤一、将 5.21g 硝酸亚铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、5.28g 偏钨酸铵(三氧化钨含量不小于 88wt%,以 88wt% 计)和 5.15g 五水硝酸锆溶解于水中,搅拌均匀得到混合溶液;

[0088] 步骤二、将 136g 工业级锐钛矿型 TiO_2 粉末浸渍于步骤一中所述混合溶液中,然后在搅拌条件下向混合溶液中加入 10.9g 尿素,待尿素完全溶解后将混合溶液加热至 99℃,保温搅拌直至得到粘稠状液固混合物;

[0089] 步骤三、将步骤二中所述粘稠状液固混合物在 100℃ 下干燥 9h,然后在 400℃ 下焙烧 5h,得到用于选择催化还原氮氧化物的催化剂。

[0090] 实施例 12

[0091] 本实施例的用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂,包括载体和活性组分,所述活性组分为二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆,所述载体为锐钛矿型 TiO_2 ,所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 1.5 : 2 : 1.2,所述活性组分与载体的质量比为 1.3 : 20。

[0092] 本实施例的催化剂的制备方法为:

[0093] 步骤一、将 6.51g 硝酸亚铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、5.28g 偏钨酸铵(三氧化钨含量不小于 88wt%,以 88wt% 计)和 5.15g 五水硝酸锆溶解于水中,搅拌均匀得到混合溶液;

[0094] 步骤二、将 134g 工业级锐钛矿型 TiO_2 粉末浸渍于步骤一中所述混合溶液中,然后在搅拌条件下向混合溶液中加入 8g 尿素,待尿素完全溶解后将混合溶液加热至 98℃,保温搅拌直至得到粘稠状液固混合物;

[0095] 步骤三、将步骤二中所述粘稠状液固混合物在 110℃ 下干燥 8h,然后在 500℃ 下焙烧 4h,得到用于选择催化还原氮氧化物的催化剂。

[0096] 实施例 13

[0097] 本实施例的用于氨选择催化还原脱除氮氧化物的催化剂,包括载体和活性组分,所述活性组分为二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆,所述载体为锐钛矿型 TiO_2 ,所述二氧化铈、三氧化钨和二氧化锆的摩尔比为 1.5 : 2 : 1.5,所述活性组分与载体的质量比为 1.5 : 20。

[0098] 本实施例的催化剂的制备方法为:

[0099] 步骤一、将 6.51g 硝酸亚铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、5.28g 偏钨酸铵(三氧化钨含量不小于 88wt%，以 88wt% 计)和 6.44g 五水硝酸锆溶解于水中，搅拌均匀得到混合溶液；

[0100] 步骤二、将 121g 工业级锐钛矿型 TiO_2 粉末浸渍于步骤一中所述混合溶液中，然后在搅拌条件下向混合溶液中加入 7.3g 尿素，待尿素完全溶解后将混合溶液加热至 98℃，保温搅拌直至得到粘稠状液固混合物；

[0101] 步骤三、将步骤二中所述粘稠状液固混合物在 110℃ 下干燥 8h，然后在 500℃ 下焙烧 4h，得到用于选择催化还原氮氧化物的催化剂。

[0102] 催化活性实验：

[0103] 将 0.40g 实施例 1-13 的催化剂分别压片研磨，筛分取 40-80 目大小颗粒放置于管式固定床反应器中反应，反应条件为 $\text{NO} : 1000\text{ppm}$ ， $\text{NH}_3 : 1000\text{ppm}$ ， $\text{O}_2 : 10\%$ ，Ar 为平衡气，气体总流量为 100mL/min，反应空速(GHSV)为 20000h⁻¹。反应温度区间从 200℃ 到 550℃。

[0104] 表 1 不同反应温度下催化剂催化还原氮氧化物的活性

[0105]

催化剂	NO 转化率 (%)						
	200℃	300℃	350℃	400℃	450℃	500℃	550℃
实施例 1	40.8	84.7	90.0	91.9	92.0	91.4	90.6
实施例 2	35.9	85.7	91.6	93.9	92.0	91.3	90.5
实施例 3	60.3	80.6	90.6	92.4	95.0	93.2	90.2
实施例 4	63.1	82.8	91.5	92.0	95.2	94.9	91.2
实施例 5	32.1	80.1	90.0	90.3	91.2	89.1	85.6
实施例 6	60.3	81.6	90.6	93.4	90.0	88.2	87.2
实施例 7	66.1	82.8	90.5	94.0	91.2	90.9	89.2
实施例 8	42.1	88.1	90.2	90.3	90.2	89.1	87.6
实施例 9	65.5	89.2	92.1	94.0	95.0	94.1	90.2
实施例 10	45.8	81.7	90.0	92.9	92.0	91.4	89.6
实施例 11	39.9	85.7	92.6	90.9	89.0	88.3	85.5
实施例 12	64.5	88.9	91.1	90.9	90.0	90.0	89.0
实施例 13	60.5	82.6	93.6	92.4	92.0	91.2	90.2

[0106] 稳定性实验：

[0107] 将 0.40g 实施例 1-13 的催化剂分别压片研磨，筛分取 40-80 目大小颗粒放置于管式固定床反应器中反应，反应条件为 $\text{NO} : 1000\text{ppm}$ ； $\text{NH}_3 : 1000\text{ppm}$ ； $\text{SO}_2, 50\text{ppm}$ ； $\text{O}_2 : 10\%$ ；Ar 为平衡气，气体总流量为 100mL/min，反应空速(GHSV)为 20000h⁻¹。反应温度设定在 350℃，连续反应 50h，并每隔 3h ~ 5h 进行一次活性测试。实验结果表明，催化剂氮氧化物的转化率一直保持在 90% 以上，没有出现失活或活性降低的现象。

[0108] 以上所述，仅是本发明的较佳实施例，并非对本发明作任何限制，凡是根据本发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效结构变换，均仍属于本发明技术方案的保护范围内。