

(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
2017 年 10 月 26 日 (26.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2017/181570 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 29/04 (2006.01) *B01D 53/90* (2006.01)
B01J 29/89 (2006.01) *B01D 53/56* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/096932

(22) 国际申请日: 2016 年 8 月 26 日 (26.08.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610245861.5 2016年4月20日 (20.04.2016) CN

(71) 申请人: 复旦大学 (FUDAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。

(72) 发明人: 唐幸福 (TANG, Xingfu); 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。高佳逸 (GAO, Jiayi); 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。黄志伟 (HUANG, Zhiwei); 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。胡萍萍 (HU, Pingping); 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。

(74) 代理人: 上海一平知识产权代理有限公司 (XU & PARTNERS, LLC.); 中国上海市普陀区真北路 958 号天地科技广场 1 号楼 106 室, Shanghai 200333 (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, 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, ST, 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: ALKALI (ALKALINE EARTH) METAL-RESISTANT, SULFUR-RESISTANT, AND WATER-RESISTANT DENITRIFICATION CATALYST, AND MANUFACTURING METHOD AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 兼具抗碱(土)金属和抗硫抗水功能的脱硝催化剂及其制法和应用

(57) Abstract: An alkali (alkaline earth) metal-resistant, sulfur-resistant, and water-resistant denitrification catalyst, and manufacturing method thereof. The catalyst comprises: one or more carriers selected from a porous tungsten molecular sieve, titanium molecular sieve, or a manganese molecular sieve; one or more active catalytic components selected from an iron oxide, a vanadium oxide, and a molybdenum oxide; and a catalytic adjuvant of a cerium oxide. The catalyst can withstand a nitrogen oxide flue gas comprising 0-1500 $\mu\text{mol/g}$ of an alkali (alkaline earth) metal ion, 0-3000 mg/m^3 of SO_2 and 0-20% water vapor. Under a condition of 200-500 °C and gas flow speed of 3,000-400,000 h^{-1} , the catalyst can achieve a NO_x conversion ratio greater than 90% and a N_2 selectivity greater than 80%. The catalyst is specifically applicable for controlling an emission of nitrogen oxide in a flue gas from a fixed source, such as a biomass power plant, glass production plant, coking plant, and the like.

(57) 摘要: 一种兼具抗碱(土)金属和抗硫抗水功能的脱硝催化剂及其制备方法, 该催化剂以多孔的钨分子筛、钛分子筛和锰分子筛中的一种或多种为载体, 以铁氧化物、钒氧化物和钼氧化物中的一种或多种为活性组分, 以铈氧化物为助剂。该催化剂可耐受同时含有 0~1500 $\mu\text{mol/g}$ 的碱(土)金属离子、0~3000 mg/m^3 的 SO_2 和 0~20% 水蒸气的氮氧化物烟气, 在 200~500 °C 以及 3,000~400,000 h^{-1} 空速的条件下, NO_x 转化率大于 90%, N_2 选择性大于 80%, 特别适用于富碱富硫固定源(生物质燃料电厂、玻璃厂、焦化厂等)烟气的氮氧化物排放控制。

WO 2017/181570 A1

兼具抗碱(土)金属和抗硫抗水功能的脱硝催化剂及其制法和应用

技术领域

5 本发明属于催化剂技术领域,具体地涉及一种兼具抗碱(土)金属和抗硫抗水功能的脱硝催化剂及其制法和应用。

背景技术

我国是农业大国,生物质如秸秆的拥有量位于世界前列,传统对秸秆的处理方式通常是露天焚烧和家用燃料,所排放的大气可吸入颗粒物(如 PM2.5)和大气气态污染物(如 NO_x)是造成灰霾天气的重要因素,对人体健康和生态环境造成巨大的危害;同时,传统化石能源的消耗带来能源匮乏和全球变暖的环境问题迫切需要人们寻求新的替代能源,生物质作为一种可再生能源得到了广泛的关注。一个能有效地同时解决上述问题的方法是将生物质集中于锅炉燃烧并使之转化为电能或热能,燃烧生成的颗粒物用除尘装置有效地收集,生成的 NO_x 可通过高效烟气脱硝(deNO_x)技术控制。因此,15 取代生物质的传统处理方式,采用生物质集中于锅炉燃烧利用技术对减少大气颗粒物和 NO_x 的排放量都具有非常重要的意义。

NH₃ 选择性催化还原 NO_x 技术(Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃, NH₃-SCR)是目前国际上行之有效的、应用最广的火电厂烟气脱硝技术。NH₃-SCR 技术就是在催化剂存在下,向烟气中喷入 NH₃,将 NO_x 还原为 N₂ 和 H₂O。在 NH₃-SCR 技术的应用过程中,催化剂是核心,催化性能直接影响到 NH₃-SCR 系统的整体脱硝效率。然而,生物质燃烧的一个显著特点是烟气中含有大量的碱金属离子和一定量的硫,碱金属离子(如 K⁺)和硫氧化物(如 SO₂)是 NH₃-SCR 反应的最典型的两类毒物,会使 NH₃-SCR 催化剂严重失活。尽管催化剂常常被这两类毒物同时毒害,但近年来大家所研究的解决方案都是针对其中一类毒物,原因在于有效地保护催化剂同时不受两种25 毒物毒害是非常困难的。因此,开发一种能够同时抗碱(土)金属中毒和抗硫中毒的 NH₃-SCR 催化剂才能使生物质集中燃烧利用成为现实。

以生物质为燃料的烟气含有大量的碱金属离子(大约是燃煤烟气的 20-50 倍),尤其是含有高浓度的钾和钠离子(占金属离子的 99%),由于这些碱金属的碱性比 NH₃ 强而优先占用催化剂的活性位,导致传统脱硝催化剂严重失活。在 NH₃-SCR 反应进行过程中,碱金属离子通过优先吸附占据催化活性位,阻碍催化反应的发生进而导致催化剂中毒。相对应地,如果一种催化剂具有丰富的、独立于催化活性位的碱金属捕获位,30

同时该碱金属捕获位具备较强的酸性和合适的尺寸，那么这种催化剂就能够抗碱金属中毒。

通常地， NH_3 -SCR 催化剂硫中毒主要来源于烟气中的 SO_2 在催化剂表面发生吸附和进一步的氧化。 SO_2 分子相对于 NO 分子酸性更强，因而 SO_2 能够优先吸附在催化剂表面，特别是当 NH_3 -SCR 反应遵循 Langmuir-Hinshelwood 机理。更加糟糕的是，热稳定性很好的硫酸盐物种，如 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $\text{M}_{2/n}\text{SO}_4$ (M 代表催化剂中的活性金属， n 代表金属离子的价态)，则会在 SO_2 被氧化成 SO_3 且与 NH_3 或者催化剂发生反应后生成，之后沉积在催化剂表面，占据催化活性位，导致催化剂中毒；同时，生成的 SO_3 和硫酸会在下游管道沉积，造成管道腐蚀。 SO_2 的化学吸附是由催化剂表面碱性的羟基或者 O^{2-} 所导致的，而 SO_2 进一步的氧化是由催化剂自身的氧化性导致的。然而，一定的氧化性是 NH_3 -SCR 催化剂所必需的特性，因此，要想改变催化剂硫中毒，可行的策略就是研发具有酸性表面的 NH_3 -SCR 催化剂减少 SO_2 的吸附。

综上，研制开发兼具抗碱(土)金属和抗硫抗水特性的 NH_3 -SCR 催化剂成为研究领域的热点。

本发明的目的是提供一种兼具抗碱(土)金属和抗硫抗水功能的高效脱硝催化剂，该催化剂既可以抗碱(土)金属中毒，又可以抗硫抗水中毒失活。本发明是以多孔的钨分子筛、钛分子筛和锰分子筛中的一种或多种为载体，以铁氧化物、钒氧化物和钼氧化物中的一种或多种为活性组分，以铈氧化物为助剂。本发明特别适用于富碱富硫固定源烟气的氮氧化物排放控制，具有巨大的社会意义和经济价值。

20

发明内容

本发明的第一方面提供了一种兼具抗碱(土)金属和抗硫抗水功能的脱硝催化剂，它包括：多孔分子筛载体，以及负载在载体上的活性成分和助剂；

其中，所述活性成分选自下组：铁氧化物、钒氧化物、钼氧化物、或其组合；而所述助剂为铈氧化物；

并且，以所述载体的总重量计，所述活性组分在载体上的负载量为 $1\sim 10\text{wt}\%$ ，而所述助剂在载体上的负载量为 $0.5\sim 10\text{wt}\%$ ；

以及所述活性组分和所述助剂的摩尔比为 $3:1\sim 10:1$ 。

在另一优选例中，所述的活性组分的负载量按金属元素计。

在另一优选例中，所述的助剂的负载量按金属元素计。

在另一优选例中，所述活性组分和所述助剂的摩尔比按各自的金属元素摩尔数计

算。

在另一优选例中，所述的多孔分子筛选自下组：钨分子筛、钛分子筛、锰分子筛、或其组合。

5 本发明的第二方面提供了一种前驱体，该前驱体用于制备如本发明第一方面所述的兼具抗碱(土)金属和抗硫抗水功能的脱硝催化剂，并且所述的前驱体包括：多孔分子筛、用于形成活性成分的第一沉淀物和用于形成助剂的第二沉淀物；

其中，所述的多孔分子筛选自下组：钨分子筛、钛分子筛、锰分子筛、或其组合；
所述的第一沉淀物是含铁元素、钒元素、钼元素、或其组合的不溶性沉淀；

10 所述的第二沉淀物是含铈元素的不溶性沉淀；

并且，以所述载体的总重量计，所述第一沉淀物在载体上的负载量为 1~10wt%，而所述第二沉淀物在载体上的负载量为 0.5~10wt%，其中负载量按第一沉淀物和第二沉淀物各自的金属元素计；

以及所述活性组分和所述助剂的摩尔比为 3:1~10:1，其中所述摩尔比按各自的金属元素摩尔数计算。

在另一优选例中，所述的多孔分子筛、用于形成活性成分的第一沉淀物和用于形成助剂的第二沉淀物形成一固态混合物。

在另一优选例中，所述的第一沉淀物选自下组：氢氧化物、碳酸盐或其组合。

在另一优选例中，所述的第一沉淀物中，金属的价态选自下组：Fe(III)、Fe(II)、
20 V(V)、Mo(VI)。

在另一优选例中，所述的第一沉淀物为不溶性沉淀。

在另一优选例中，所述的第一沉淀物是可溶性的铁盐、钒盐、钼盐或其组合与沉淀剂反应形成的不溶性沉淀。

在另一优选例中，所述的可溶性指在 25℃，在水或水性溶剂的溶解度 $\geq 5\text{g/mL}$ 。

25 在另一优选例中，所述的不溶性指在 25℃，在水或水性溶剂的溶解度 $\leq 1\text{g/mL}$ 。

在另一优选例中，所述的第二沉淀物选自下组：氢氧化物、碳酸盐或其组合。

在另一优选例中，所述的第二沉淀物中，金属的价态选自下组：Ce(III)、Ce(IV)。

在另一优选例中，所述的第二沉淀物为不溶性沉淀。

在另一优选例中，所述的第二沉淀物是可溶性的铈盐与沉淀剂反应形成的不溶性
30 沉淀。

在另一优选例中，所述的沉淀剂选自下组：碳酸铵、氨水、尿素、或其组合。

本发明的第三发明还提供了一种如上所述的兼具抗碱(土)金属和抗硫抗水功能的脱硝催化剂的制备方法, 包括步骤:

(i)提供如本发明第二方面所述的前驱体; 和

5 (ii)所述的前驱体在 200~800°C 进行焙烧, 从而形成得到如本发明第一方面所述的脱硝催化剂。

在另一优选例中, 所述的前驱体是经干燥处理的前驱体。

在另一优选例中, 所述的干燥处理包括 80~130°C 下干燥。

在另一优选例中, 所述的干燥处理时间为 2~24 小时。

10 在另一优选例中, 在步骤(ii)中, 所述的焙烧的时间为 1~72 小时, 较佳地为 1~24 小时, 更佳地 2~12 小时。

本发明的第四方面提供了一种制备如本发明第二方面所述的前驱体的方法, 它包括步骤:

15 (a) 提供多孔分子筛载体、溶剂、活性成分原料、助剂原料和沉淀剂;

(b) 将所述多孔分子筛载体、溶剂、活性成分原料、助剂原料和沉淀剂进行混合, 形成第一混合物,

其中, 所述活性成分原料与沉淀剂反应形成用于形成活性成分的第一沉淀物; 并且所述助剂原料与沉淀剂反应形成用于形成助剂的第二沉淀物, 并形成含所述的多孔分子筛载体、所述第一沉淀物和所述第二沉淀物的固态沉淀物; 和

20 (c) 从所述第一混合物中分离出所述的固态沉淀物, 即为所述前体;

其中, 所述的活性成分原料选自下组: 铁盐、钒盐、钼盐、或其组合; 所述助剂原料选自下组: 硫酸铈、硝酸铈、氯化铈、或其组合; 所述的多孔分子筛选自下组: 钨分子筛、钛分子筛、锰分子筛、或其组合; 所述的沉淀剂选自下组: 碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、氨水、尿素、碳酸盐、或其组合。

25 在另一优选例中, 所述的前驱体制备方法中, 步骤(b)还包括:

(b1) 提供一液态混合物, 所述液态混合物含有: 溶剂、活性成分原料和助剂原料;

(b2) 将所述液态混合物与多孔分子筛载体和沉淀剂进行混合, 从而形成所述的第一混合物。

30 在另一优选例中, 所述的液态混合物为溶液。

在另一优选例中, 所述的溶剂为水。

在另一优选例中，在步骤(b1)中，包括：将所述活性成分原料和助剂原料溶于水中，形成溶液。

在另一优选例中，在步骤(b2)中，包括：将多孔分子筛载体加入步骤(b1)所得的液态混合物中，搅拌下加入沉淀剂，从而形成所述的前驱体。

5 在另一优选例中，沉淀反应的时间为 5 分钟~4 小时。

在另一优选例中，所述的铁盐选自下组：氯化亚铁、硫酸亚铁、氯化铁、硝酸铁、或其组合，以铁元素计，溶液中铁的浓度为 0.001~5.0mol/L。

在另一优选例中，所述的钒盐选自下组：正钒酸盐、焦钒酸盐、偏钒酸盐、或其组合，以钒元素计，溶液中钒的浓度为 0.001~5.0mol/L。

10 在另一优选例中，所述为钼盐选自下组：钼酸、钼酸钠、钼酸钾、七钼酸铵、或其组合，以钼元素计，溶液中钼的浓度为 0.001~5.0mol/L。

在另一优选例中，溶液中助剂原料的浓度为 0.001~5.0mol/L。

在另一优选例中，溶液中沉淀剂的浓度为 0.001~5.0mol/L。

15 在另一优选例中，所述的前驱体制备方法中，步骤(a)之前，还包括制备多孔分子筛的步骤。

在另一优选例中，所述的制备多孔分子筛的步骤包括：

(a0) 提供一种用于制备多孔分子筛的混合物；

其中，所述的混合液包括：钨盐、还原剂和模板剂；或钛盐、沉淀剂和模板剂；或锰盐、氧化剂和模板剂；

20 (a1)步骤(a0)中的混合物在 20~220°C 条件下，反应 8~48 小时；

(a2)将步骤(a1)生成的产物在 80~130°C 干燥 2~24 小时；

(a3)经步骤(a3)干燥后的产物在 200~800°C 焙烧 1~12 小时，得到多孔分子筛。

其中，所述的模板剂选自下组：碳酸铵、硫酸铵、硝酸铵、氯化铵、或其组合；所述的还原剂选自下组：柠檬酸、硫代硫酸钠、草酸、聚甲基丙烯酸钠、或其组合；

25 所述的氧化剂选自下组：高锰酸盐、过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠、氯酸钠、过氧化氢、或其组合；所述的沉淀剂选自下组：氢氧化物、氟化物、硅酸钠、碳酸盐、或其组合。

在另一优选例中，所述的钨盐选自下组：钨酸、钨酸钠、钨酸钾、偏钨酸铵、或其组合，以钨元素摩尔数计，钨的浓度为 0.001~5.0mol/L。

30 在另一优选例中，所述的钛盐选自下组：四氯化钛、硫酸钛、钛酸四丁酯、或其组合，以钛元素摩尔数计，钛的浓度为 0.001~5.0mol/L。

在另一优选例中，所述的锰盐选自下组：硝酸锰、氯化锰、硫酸锰、乙酸锰、或其组合，以锰元素摩尔数计，锰的浓度为 0.001~5.0mol/L。

在另一优选例中，步骤(a0) 混合液中还原剂的浓度为 0.001~2.5mol/L。

在另一优选例中，步骤(a0) 混合液中氧化剂的浓度为 0.001~2.5mol/L。

5 在另一优选例中，步骤(a0) 混合液中沉淀剂的浓度为 0.001~5.0mol/L。

在另一优选例中，步骤(a0) 混合液中模板剂的铵根的浓度为 0.001~5.0mol/L。

本发明第五方面提供了一种脱硝方法，所述的脱硝催化剂与富碱富硫固定源烟气的氮氧化物相互接触。

10 在另一优选例中，所述的氮氧化合物包括 NO、NO₂、N₂O、N₂O₃。

在另一优选例中，所述的固定源包括燃煤电厂、生物质燃料电厂、玻璃厂、焦化厂。

在另一优选例中，所述的脱硝催化剂用于富碱富硫固定源烟气的氮氧化物排放控制。

15 在另一优选例中，所述的脱硝催化剂的脱硝效率在 90%以上。

在另一优选例中，所述的脱硝催化剂的 N₂ 选择性在 85%以上。

应理解，在本发明范围内中，本发明的上述各技术特征和在下文(如实施例)中具体描述的各技术特征之间都可以互相组合，从而构成新的或优选的技术方案。限于篇幅，在此不再一一累述。

20

具体实施方式

本发明人经过广泛而深入地研究，首次意外地发现了一种兼具抗碱(土)金属和抗硫
25 抗水功能的高效脱硝催化剂。该催化剂是以多孔的钨分子筛、钛分子筛和锰分子筛中的一种或多种为载体，以铁氧化物、钒氧化物和钼氧化物中的一种或多种为活性组分，以铈氧化物为助剂。实验表明，该催化剂既可以抗碱(土)金属中毒，又可以抗硫抗水中毒失活，特别适用于富碱富硫固定源烟气的氮氧化物排放控制。在此基础上，完成了本发明。

30 具体地，本发明的催化剂是以多孔的钨分子筛、钛分子筛和锰分子筛中的一种或多种为载体，以铁氧化物、钒氧化物和钼氧化物中的一种或多种为活性组分，以铈氧

化物为助剂。本发明催化剂可耐受同时含有 0~1500 $\mu\text{mol/g}$ 的碱（土）金属离子、0~3000 mg/m^3 的 SO_2 和 0~20% 水蒸气的氮氧化物烟气，在 200~500 $^\circ\text{C}$ 以及 3,000~400,000 h^{-1} 空速的条件下， NO_x 转化率大于 90%， N_2 选择性大于 80%。本发明特别适用于富碱富硫固定源（生物质燃料电厂、玻璃厂、焦化厂等）烟气的氮氧化物排放控制。

术语

如本文所用，术语“本发明催化剂”、“本发明脱硝催化剂”、“本发明的兼具抗碱(土)金属和抗硫抗水功能的脱硝催化剂”可互换使用。

10 如本文所用，术语“碱(土)金属”指碱金属、碱土金属、或其组合。

如本文所用，术语“ N_2 选择性”指催化产物中 N_2 量占含氮化合物总量的百分数。

如本文所用，术语“脱硝效率”指 NH_3 -SCR 反应脱除的 NO_x 浓度与未经脱硝前烟气中 NO_x 浓度的百分比。

15 如本文所用，术语“包括”、“含有”、“包含”可以是开放式的或封闭式的，并且包括了“由.....构成”和“基本上由.....构成”。

如本文所用，术语“可溶性”指在 25 $^\circ\text{C}$ ，在水或水性溶剂的溶解度 $\geq 5\text{g/ml}$ 。

如本文所用，术语“不溶性”指在 25 $^\circ\text{C}$ ，在水或水性溶剂的溶解度 $\leq 1\text{g/ml}$ 。

多孔分子筛载体及其制法

20 用于制备本发明催化剂的一个主要成分是多孔分子筛。

在本发明催化剂中，多孔分子筛被用作脱硝催化剂的载体。

在本发明中，对多孔分子筛没有特别限制。所述的多孔分子筛可以市售获得或用常规方法(如沉淀-焙烧法)制备。代表性的例子包括(但并不限于)：钨分子筛、钛分子筛、锰分子筛、或其组合。

25 在本发明中，所述的多孔分子筛载体均具有一定尺寸的孔道结构，能够容纳烟气中存在的绝大多数碱（土）金属离子。优选地，所述多孔分子筛的孔隙度为 60-95%，较佳地 80-90%。

在一个优选例中，本发明提供了多孔分子筛载体的制备方法。典型地，所述方法包括：

30 (1)多孔钨分子筛的制备：将一定量的钨盐、还原剂和模板剂分别溶于一定量的去离子水中，各自形成溶液，然后将三种溶液依次转移至同一个反应容器中，在合适的

温度(如 20~220°C)条件下, 反应一段时间(如 8~48 小时); 生成的产物经干燥(如在 80~130°C, 干燥 2~24 小时), 之后在焙烧温度(如 300~500°C)焙烧一段时间(如 2~8 小时), 得到多孔钨分子筛。

其中, 钨盐的例子包括(但不限于): 钨酸、钨酸钠(Na_2WO_4)、钨酸钾(K_2WO_4)、偏钨酸铵($(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)的一种或多种; 所述溶液中钨的浓度通常为 0.001~5.0mol/L; 所述的还原剂例子包括(但不限于): 柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)、硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、聚甲基丙烯酸钠($(\text{CH}_3\text{NaO}_2)_n$)中的一种或多种, 所述溶液中还原剂的浓度为 0.001~2.5mol/L; 所述模板剂例子包括(但不限于): 铵盐, 如碳酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)、硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、硝酸铵(NH_4NO_3)、氯化铵(NH_4Cl)中的一种或多种, 所述溶液中铵根离子的浓度通常为 0.001~5.0mol/L。

(2)多孔钛分子筛的制备: 将一定量的钛盐、沉淀剂和模板剂分别溶于一定量的去离子水中, 各自形成溶液, 然后将三种溶液依次转移至同一个反应容器中, 在合适的温度(如 20~220°C)条件下, 反应一段时间(如 8~48 小时); 生成的产物经干燥(如在 80~130°C, 干燥 2~24 小时), 之后在焙烧温度(如 200~800°C)焙烧一段时间(如 1~12 小时), 得到多孔钛分子筛。

其中, 钛盐的例子包括(但不限于): 四氯化钛(TiCl_4)、硫酸钛($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$)、钛酸四丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$)中的一种或多种, 所述溶液中钛的浓度通常为 0.001~5.0mol/L; 所述沉淀剂例子包括(但不限于): 氢氧化物(如 KOH、NaOH 等)、氟化物(如 KF、NaF 等)、硅酸钠(Na_2SiO_3)、碳酸盐(如 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 等)中的一种或多种, 其溶液中沉淀剂的浓度为 0.001~5.0mol/L; 所述模板剂例子包括(但不限于): 碳酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)、硝酸铵(NH_4NO_3)、硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、氯化铵(NH_4Cl)中的一种或多种, 所述溶液中铵根的浓度通常为 0.001~5.0mol/L。

(3)多孔锰分子筛的制备: 将一定量的锰盐、氧化剂和模板剂分别溶于一定量的去离子水中, 各自形成溶液, 之后将三种溶液依次转移至同一个反应容器中, 在合适的温度(如 20~150°C)条件下, 反应一段时间(如 8~36 小时); 生成的产物经干燥(如在 80~130°C, 干燥 2~24 小时), 之后在焙烧温度(如 200~800°C)焙烧一段时间(如 1~12 小时), 得到多孔锰分子筛。

其中, 锰盐的例子包括(但不限于): 硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)、氯化锰(MnCl_2)、硫酸锰(MnSO_4)、乙酸锰($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)中的一种或多种, 所述溶液中锰的浓度通常为 0.001~5.0mol/L; 所述氧化剂的例子包括(但不限于): 高锰酸盐(如 KMnO_4 、 NaMnO_4 等)、过硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)、过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、氯酸钠(NaClO_3)、

过氧化氢(H_2O_2)中的一种或多种, 所述溶液中氧化剂的浓度通常为 $0.001\sim 2.5\text{mol/L}$; 所述模板剂的例子包括(但不限于): 碳酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)、硝酸铵(NH_4NO_3)、硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、氯化铵(NH_4Cl)中的一种或多种, 所述溶液中铵根的浓度通常为 $0.001\sim 5.0\text{mol/L}$ 。

5

活性成分、用于形成活性成分的第一沉淀物和活性成分原料

用于制备本发明催化剂的另一主要成分是活性成分。

在本发明中, 所述活性成分的例子包括(但不限于): 铁氧化物、钒氧化物、钼氧化物、或其组合。

10 通常, 所述的活性成分是由用于形成活性成分的第一沉淀物经任选的干燥和焙烧处理形成。典型地, 所述的第一沉淀物包括(但不限于): 含铁元素、钒元素、钼元素、或其组合的不溶性沉淀, 例如氢氧化物、碳酸盐或其组合。

通常, 用可溶性的活性成分原料, 经沉淀反应而形成所述的第一沉淀物。例如, 将活性成分原料与沉淀剂反应形成的不溶性沉淀(第一沉淀物), 其中所述的活性成分
15 原料包括(但不限于): 铁盐(如氯化亚铁、硫酸亚铁、氯化铁、硝酸铁、或其组合)、钒盐(正钒酸盐、焦钒酸盐、偏钒酸盐、或其组合)、钼盐(钼酸、钼酸钠、钼酸钾、七钼酸铵、或其组合)、或其组合。

在本发明中, 所述沉淀反应、干燥处理和焙烧处理的温度和时间没有特别限制。例如, 沉淀反应可以进行到大部分(如 $\geq 80\%$, $\geq 90\%$, 或 $\geq 95\%$)所需的产物以沉淀物
20 方式析出。优选地, 所述的干燥处理包括 $80\sim 130^\circ\text{C}$ 下干燥。优选地, 所述的干燥处理时间为 $2\sim 24$ 小时。优选地, 所述的焙烧的时间为 $1\sim 72$ 小时, 较佳地为 $1\sim 24$ 小时, 更佳地 $2\sim 12$ 小时。

助剂、用于形成助剂的第二沉淀物和助剂原料

25 用于制备本发明催化剂的另一主要成分是活性成分。

本发明采用的助剂为铈氧化物; 所述助剂由含铈元素的不溶性沉淀, 即用于形成助剂的第二沉淀物经干燥和焙烧处理所得。

在另一优选例中, 所述的干燥处理包括 $80\sim 130^\circ\text{C}$ 下干燥。

在另一优选例中, 所述的干燥处理时间为 $2\sim 24$ 小时。

30 在另一优选例中, 所述的焙烧的时间为 $1\sim 72$ 小时, 较佳地为 $1\sim 24$ 小时, 更佳地 $2\sim 12$ 小时。

其中，第二沉淀物是助剂原料与沉淀剂反应形成的不溶性沉淀，所述的助剂原料选自下组：硫酸铈、硝酸铈、氯化铈、或其组合。

催化剂及其制法

5 本发明的脱硝催化剂包括：多孔分子筛载体，以及负载在载体上的活性成分和助剂。其中，所述活性成分选自下组：铁氧化物、钒氧化物、钼氧化物、或其组合；而所述助剂为铈氧化物；并且，以所述载体的总重量计，所述活性组分在载体上的负载量为 1~10wt%，而所述助剂在载体上的负载量为 0.5~10wt%；以及所述活性组分和所述助剂的摩尔比为 3:1~10:1。

10 此外，应理解，本发明的催化剂中还可含有对于所述载体、活性成分和助剂的结构和/或活性无影响或基本无影响的其他成分，例如少量杂质，以硅、铝镁等。优选地，所述载体、活性成分和助剂的总重量占所述催化剂总重量的 80-100wt%，较佳地 90-100wt%，更佳地 98-100wt%。

在本发明中，所述的活性组分的负载量按金属元素计。所述的助剂的负载量按金属元素计。所述活性组分和所述助剂的摩尔比按各自的金属元素摩尔数计算。

一种优选的催化剂是：以多孔的钨分子筛、钛分子筛和锰分子筛中的一种或多种为载体，以铁氧化物、钒氧化物和钼氧化物中的一种或多种为活性组分，以铈氧化物为助剂，其中活性组分在载体上的负载量为 1~10wt%，助剂在载体上的负载量为 0.5~10wt%，活性组分和助剂的摩尔比为 3:1~10:1。

20 本发明还提供了制备所述催化剂的方法，它包括：将本发明的前驱体在一定温度(如 200~800° C)进行焙烧，从而形成所述脱硝催化剂。

一个优选的脱硝催化剂的制备方法是共沉淀负载法，它包括步骤：

将铁盐、钒盐、钼盐、或其组合与铈盐溶于一定量的去离子水中，超声分散，形成溶液；将多孔分子筛载体加入上述溶液，搅拌下加入一定量的沉淀剂，反应一段时间（如 5 分钟~4 小时），形成一固态混合物(即前驱体)。经离心、洗涤，将所述固态混合物经干燥(如在 80~130°C，干燥 2~24 小时)，之后在焙烧温度(如 200~800°C)焙烧一段时间(如 1~12 小时)，得到成品催化剂。

所述铁盐的例子包括(但并不限于)：氯化亚铁、硫酸亚铁、氯化铁、硝酸铁、或其组合，以铁元素摩尔数计，所述溶液中铁的浓度通常为 0.001~5.0mol/L；所述钒盐的例子包括(但并不限于)：正钒酸盐、焦钒酸盐和偏钒酸盐或其组合，以钒元素摩尔

数计，所述溶液中钒的通常浓度为 0.001~5.0mol/L；所述钼盐的例子包括(但并不限于)：钼酸、钼酸钠、钼酸钾、七钼酸铵、或其组合，以钼元素摩尔数计，所述溶液中钼的浓度通常为 0.001~5.0mol/L；所述铈盐的例子包括(但并不限于)：硫酸铈、硝酸铈、氯化铈、或其组合，以铈元素摩尔数计，所述溶液中铈的浓度通常为 0.001~5.0mol/L；所述沉淀剂的例子包括(但并不限于)：碳酸铵、氨水、尿素、或其组合，所述溶液中沉淀剂的浓度通常为 0.001~5.0mol/L。

前驱体及其制法

本发明还提供了用于制备脱硝催化剂的前驱体。

10 典型地，该前驱体包括：多孔分子筛、用于形成活性成分的第一沉淀物和用于形成助剂的第二沉淀物，其中，所述的第一沉淀物是含铁元素、钒元素、钼元素、或其组合的不溶性沉淀；所述的第二沉淀物是含铈元素的不溶性沉淀；

并且，以所述载体的总重量计，所述第一沉淀物在载体上的负载量为 1~10wt%，而所述第二沉淀物在载体上的负载量为 0.5~10wt%，其中负载量按第一沉淀物和第二沉淀物各自的金属元素计；

以及所述活性组分和所述助剂的摩尔比为 3:1~10:1，其中所述摩尔比按各自的金属元素摩尔数计算。

优选地，所述的多孔分子筛、用于形成活性成分的第一沉淀物和用于形成助剂的第二沉淀物一起形成一固态混合物。

20 通常，所述的一固态混合物是通过向溶液中加入沉淀剂而析出的。所述的沉淀剂包括(但并不限于)：碳酸铵、氨水、尿素、或其组合。

应用

25 本发明的脱硝催化剂可用于富碱富硫富水蒸气固定源(生物质燃料电厂、玻璃厂、焦化厂等)烟气的氮氧化物排放控制，即用于富碱富硫富水蒸气固定源的中高温烟气的脱硝处理。

本发明的主要优点包括：

30 (a) 本发明的脱硝的催化剂可同时耐受高浓度的碱(土)金属离子、SO₂ 和水蒸气而不失活。

(b)本发明的脱硝的催化剂可以耐受较高的温度(200~500°C)而不失活,并且脱硝效率高, N₂ 选择性好, 稳定性好。

(c)本发明的脱硝催化剂可用于富碱富硫固定源(生物质燃料电厂、玻璃厂、焦化厂等)烟气的氮氧化物排放控制, 应用范围较广。

5

下面结合具体实施例, 进一步阐述本发明。应理解, 这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法, 通常按照常规条件, 或按照制造厂商所建议的条件。除非另外说明, 否则百分比和份数按重量计算。

10

实施例 1:

1.多孔分子筛载体的制备: 将 0.008mol 钨酸钠(Na₂WO₄)、0.05mol 碳酸铵((NH₄)₂CO₃)、和 0.03mol 草酸(H₂C₂O₄)分别溶于一定量去离子水中, 各自形成溶液, 之后将三种溶液依次转移至同一个 100ml 反应釜中, 在 160°C 条件下, 水热反应 12 小时; 生成的产物抽滤洗涤至中性, 在 80°C 干燥 24 小时, 之后在 350°C 焙烧 6 小时得到多孔钨分子筛。

2.活性组分和助剂共沉淀负载: 将一定量的偏钒酸盐和硝酸铈(Ce(NO₃)₃)一同溶于一定量的去离子水中, 超声分散, 形成溶液; 将一定量的多孔钨分子筛载体加入上述溶液, 控制质量比多孔钨分子筛: 偏钒酸盐: 硝酸铈=100:10:7, 搅拌下加入一定量的氨水(NH₃·H₂O), 调节 pH=8~9, 反应 30 分钟后离心洗涤, 在 110°C 干燥 24 小时, 之后在 450°C 焙烧 8 小时, 得到成品催化剂。

3.催化剂的性能测试: 取 0.5g 已制备的催化剂放入固定床石英管反应器, 石英管内径=8mm, 模拟烟气由 NO、NH₃、O₂ 和 N₂ 组成, 其中 NO 500ppm、NH₃ 500ppm、O₂3%, 空速 400,000h⁻¹, 反应温度 200~500°C, 反应尾气用 NO-NO₂-NO_x 分析仪 (Thermo42i-HL)在线检测。在该测试条件下, 催化剂的脱硝效率稳定在 95%以上, N₂ 选择性在 92%以上。

4.同时抗碱(土)金属和抗硫抗水性能测试: 将一定量的碱金属盐氯化钾(KCl), 采用浸渍法高浓度负载到一定质量的催化剂上, K⁺负载浓度为 400μmol/g, 在 350°C 焙烧 4 小时; 同时, 模拟烟气中额外加入 SO₂ 和水蒸气, 使得 SO₂ 浓度为 1300mg/m³, 水蒸气体积比为 10%, 其他测试条件不变。在该测试条件下, 催化剂的脱硝效率依然稳定在 92%以上, SO₂ 氧化率低于 1%, N₂ 选择性在 85%以上, 证明催化剂活性未受

30

到高浓度 K^+ 、 SO_2 和水蒸气的影响。

实施例 2:

1.多孔分子筛载体的制备: 将 0.01mol 钨酸钾(K_2WO_4)、0.06mol 硝酸铵(NH_4NO_3)和 0.025mol 柠檬酸($C_6H_8O_7$)分别溶于一定量的去离子水中, 各自形成溶液, 之后将三种溶液依次转移至同一个 100ml 反应釜中, 在 $180^\circ C$ 条件下, 水热反应 6 小时; 生成的产物抽滤洗涤至中性, 在 $105^\circ C$ 干燥 12 小时, 之后在 $400^\circ C$ 焙烧 4 小时得到多孔钨分子筛。

2.活性组分和助剂共沉淀负载: 将一定量的氯化亚铁($FeCl_2$)、氯化铁($FeCl_3$)和氯化铈($CeCl_3$)一同溶于一定量的去离子水中, 超声分散, 形成溶液; 将一定量的多孔钨分子筛载体加入上述溶液, 控制质量比多孔钨分子筛: 氯化亚铁: 氯化铁: 氯化铈 = 100:3:6:4, 搅拌下加入一定量的氨水($NH_3 \cdot H_2O$), 调节 $pH=8 \sim 9$, 反应 10 分钟后离心洗涤, 在 $110^\circ C$ 干燥 24 小时, 之后在 $350^\circ C$ 焙烧 4 小时, 得到成品催化剂。

3.催化剂的性能测试: 取 0.5g 已制备的催化剂放入固定床石英管反应器, 石英管内径=8mm, 模拟烟气由 NO 、 NH_3 、 O_2 和 N_2 组成, 其中 NO 1000ppm、 NH_3 1000ppm、 O_2 3%, 空速 $200,000h^{-1}$, 反应温度 $200 \sim 500^\circ C$, 反应尾气用 $NO-NO_2-NO_x$ 分析仪 (Thermo42i-HL) 在线检测。在该测试条件下, 催化剂的脱硝效率稳定在 95% 以上, N_2 选择性在 92% 以上。

4.同时抗碱(土)金属和抗硫抗水性能测试: 将一定量的碱金属盐氯化钾(KCl), 采用浸渍法高浓度负载到一定质量的催化剂上, K^+ 负载浓度为 $700\mu mol/g$, 在 $400^\circ C$ 焙烧 8 小时; 同时, 模拟烟气中额外加入 SO_2 和水蒸气, 使得 SO_2 浓度为 $1300mg/m^3$, 水蒸气体积比为 20%, 其他测试条件不变。在该测试条件下, 催化剂的脱硝效率依然稳定在 90% 以上, SO_2 氧化率低于 1%, N_2 选择性在 88% 以上, 证明催化剂活性未受到高浓度 K^+ 、 SO_2 和水蒸气的影响。

实施例 3:

1.多孔分子筛载体的制备: 将 0.015mol 硫酸钛($Ti(SO_4)_2$)、0.08mol 氢氧化钠($NaOH$)、0.09mol 硅酸钠(Na_2SiO_3)和 0.03mol 硫酸铵($(NH_4)_2SO_4$)分别溶于一定量的去离子水中, 各自形成溶液, 之后将三种溶液依次转移至同一个 100ml 反应釜中, 在 $190^\circ C$ 条件下, 水热反应 36 小时; 生成的产物抽滤洗涤至中性, 在 $105^\circ C$ 干燥 12 小时, 得到多孔钛分子筛。

2.活性组分和助剂共沉淀负载：将一定量的偏钒酸盐和硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$)一同溶于一定量的去离子水中，超声分散，形成溶液；将一定量的多孔钛分子筛载体加入上述溶液，控制质量比多孔钛分子筛：偏钒酸盐：硝酸铈=100:8:5，搅拌下加入一定量的氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)，调节 $\text{pH}=8\sim 9$ ，反应 1 小时后离心洗涤，在 110°C 干燥 24 小时，之后在 450°C 焙烧 8 小时，得到成品催化剂。

3.催化剂的性能测试：取 0.5g 已制备的催化剂放入固定床石英管反应器，石英管内径=8mm，模拟烟气由 NO 、 NH_3 、 O_2 和 N_2 组成，其中 $\text{NO}500\text{ppm}$ 、 NH_3500ppm 、 $\text{O}_23\%$ ，空速 $400,000\text{h}^{-1}$ ，反应温度 $200\sim 500^\circ\text{C}$ ，反应尾气用 $\text{NO-NO}_2\text{-NO}_x$ 分析仪 (Thermo42i-HL) 在线检测。在该测试条件下，催化剂的脱硝效率稳定在 90% 以上， N_2 选择性在 80% 以上。

4.同时抗碱(土)金属和抗硫抗水性能测试：将一定量的碱金属盐氯化钾(KCl)，采用浸渍法高浓度负载到一定质量的催化剂上， K^+ 负载浓度为 $400\mu\text{mol/g}$ ，在 600°C 焙烧 6 小时；同时，模拟烟气中额外加入 SO_2 和水蒸气，使得 SO_2 浓度为 2700mg/m^3 ，水蒸气体积比为 10%，其他测试条件不变。在该测试条件下，催化剂的脱硝效率依然稳定在 90% 以上， SO_2 氧化率低于 1%， N_2 选择性在 85% 以上，证明催化剂活性未受到高浓度 K^+ 、 SO_2 和水蒸气的影响。

实施例 4:

1.多孔分子筛载体的制备：将 0.008mol 钨酸钠(Na_2WO_4)、0.05mol 硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)和 0.03mol 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)分别溶于一定量的去离子水中，各自形成溶液，之后将三种溶液依次转移至同一个 100ml 反应釜中，在 180°C 条件下，水热反应 3 小时；生成的产物抽滤洗涤至中性，在 105°C 干燥 12 小时，得到多孔钨分子筛。

2.活性组分和助剂共沉淀负载：将一定量的七钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和氯化铈(CeCl_3)一同溶于一定量的去离子水中，超声分散，形成溶液；将一定量的多孔钨分子筛载体加入上述溶液，控制质量比多孔钨分子筛：七钼酸铵：氯化铈=100:10:5，搅拌下加入一定量的碳酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)，调节 $\text{pH}=8\sim 9$ ，反应 2 小时后离心洗涤，在 110°C 干燥 24 小时，之后在 400°C 焙烧 12 小时，得到成品催化剂。

3.催化剂的性能测试：取 0.5g 已制备的催化剂放入固定床石英管反应器，石英管内径=8mm，模拟烟气由 NO 、 NH_3 、 O_2 和 N_2 组成，其中 $\text{NO}1000\text{ppm}$ 、 $\text{NH}_31000\text{ppm}$ 、 $\text{O}_23\%$ ，空速 $400,000\text{h}^{-1}$ ，反应温度 $200\sim 500^\circ\text{C}$ ，反应尾气用 $\text{NO-NO}_2\text{-NO}_x$ 分析仪 (Thermo42i-HL) 在线检测。在该测试条件下，催化剂的脱硝效率稳定在 93% 以上， N_2

选择性在 87%以上。

4.同时抗碱(土)金属和抗硫抗水性能测试：将一定量的碱金属盐氯化钾(KCl)，采用浸渍法高浓度负载到一定质量的催化剂上， K^+ 负载浓度为 $400\mu\text{mol/g}$ ，在 500°C 焙烧 12 小时；同时，模拟烟气中额外加入 SO_2 和水蒸气，使得 SO_2 浓度为 1300mg/m^3 ，水蒸气体积比为 10%，其他测试条件不变。在该测试条件下，催化剂的脱硝效率依然稳定在 90%以上， SO_2 氧化率低于 1%， N_2 选择性在 83%以上，证明催化剂活性未受到高浓度 K^+ 、 SO_2 和水蒸气的影响。

实施例 5：

1.多孔分子筛载体的制备：将 0.0007mol 偏钨酸铵 $((\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot x\text{H}_2\text{O})$ 、 0.1mol 氯化铵(NH_4Cl)和 0.02mol 聚甲基丙烯酸钠 $((\text{CH}_3\text{NaO}_2)_n)$ 分别溶于一定量的去离子水中，各自形成溶液，之后将三种溶液依次转移至同一个 100ml 反应釜中，在 160°C 条件下，水热反应 12 小时；生成的产物抽滤洗涤至中性，在 105°C 干燥 12 小时，得到多孔钨分子筛。

2.活性组分和助剂共沉淀负载：将一定量的偏钒酸盐和硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$)一同溶于一定量的去离子水中，超声分散，形成溶液；将一定量的多孔钨分子筛载体加入上述溶液，控制质量比多孔钨分子筛：偏钒酸盐：硝酸铈=100:11:8，搅拌下加入一定量的尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)，调节 $\text{pH}=8\sim 9$ ，反应 30 分钟后离心洗涤，在 110°C 干燥 12 小时，之后在 500°C 焙烧 8 小时，得到成品催化剂。

3.催化剂的性能测试：取 0.5g 已制备的催化剂放入固定床石英管反应器，石英管内径=8mm，模拟烟气由 NO 、 NH_3 、 O_2 和 N_2 组成，其中 $\text{NO}500\text{ppm}$ 、 NH_3500ppm 、 $\text{O}_23\%$ ，空速 $400,000\text{h}^{-1}$ ，反应温度 $200\sim 500^\circ\text{C}$ ，反应尾气用 $\text{NO-NO}_2\text{-NO}_x$ 分析仪(Thermo42i-HL)在线检测。在该测试条件下，催化剂的脱硝效率稳定在 95%以上， N_2 选择性在 90%以上。

4.同时抗碱(土)金属和抗硫抗水性能测试：将一定量的碱金属盐氯化钙(CaCl_2)，采用浸渍法高浓度负载到一定质量的催化剂上， Ca^{2+} 负载浓度为 $400\mu\text{mol/g}$ ，在 350°C 焙烧 12 小时；同时，模拟烟气中额外加入 SO_2 和水蒸气，使得 SO_2 浓度为 2700mg/m^3 ，水蒸气体积比为 20%，其他测试条件不变。在该测试条件下，催化剂的脱硝效率依然稳定在 91%以上， SO_2 氧化率低于 1%， N_2 选择性在 83%以上，证明催化剂活性未受到高浓度 Ca^{2+} 、 SO_2 和水蒸气的影响。

实施例 6:

1.多孔分子筛载体的制备:将 0.09mol 硫酸锰(MnSO_4)、0.25mol 硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)和 0.06mol 高锰酸钾(KMnO_4)分别溶于一定量的去离子水中,各自形成溶液,之后将三种溶液依次转移至同一个 100ml 反应釜中,在 140°C 条件下,水热反应 18 小时;

5 生成的产物抽滤洗涤至中性,在 105°C 干燥 10 小时,得到多孔锰分子筛。

2.活性组分和助剂共沉淀负载:将一定量的偏钒酸盐和硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$)一同溶于一定量的去离子水中,超声分散,形成溶液;将一定量的多孔锰分子筛载体加入上述溶液,控制质量比多孔锰分子筛:偏钒酸盐:硝酸铈=100:5:3,搅拌下加入一定量的氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$),调节 $\text{pH}=8\sim 9$,反应 1 小时后离心洗涤,在 110°C 干燥 12 小时,

10 之后在 400°C 焙烧 12 小时,得到成品催化剂。

3.催化剂的性能测试:取 0.5g 已制备的催化剂放入固定床石英管反应器,石英管内径=8mm,模拟烟气由 NO 、 NH_3 、 O_2 和 N_2 组成,其中 NO 1000ppm、 NH_3 1000ppm、 O_2 3%,空速 400,000 h^{-1} ,反应温度 200~500°C,反应尾气用 $\text{NO-NO}_2\text{-NO}_x$ 分析仪 (Thermo42i-HL)在线检测。在该测试条件下,催化剂的脱硝效率稳定在 95%以上, N_2

15 选择性在 85%以上。

4.同时抗碱(土)金属和抗硫抗水性能测试:将一定量的碱金属盐氯化钾(KCl),采用浸渍法高浓度负载到一定质量的催化剂上, K^+ 负载浓度为 1000 $\mu\text{mol/g}$,在 400°C 焙烧 12 小时;同时,模拟烟气中额外加入 SO_2 和水蒸气,使得 SO_2 浓度为 1000 mg/m^3 ,水蒸气体积比为 20%,其他测试条件不变。在该测试条件下,催化剂的脱硝效率依然

20 稳定在 90%以上, SO_2 氧化率低于 1%, N_2 选择性在 85%以上,证明催化剂活性未受到高浓度 K^+ 、 SO_2 和水蒸气的影响。

在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考,就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解,在阅读了本发明的上述讲授内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

25

权 利 要 求

1. 一种兼具抗碱(土)金属和抗硫抗水功能的脱硝催化剂, 其特征在于, 所述的脱硝催化剂包括: 多孔分子筛载体, 以及负载在载体上的活性成分和助剂;

5 其中, 所述活性成分选自下组: 铁氧化物、钒氧化物、钼氧化物、或其组合; 而所述助剂为铈氧化物;

并且, 以所述载体的总重量计, 所述活性组分在载体上的负载量为 1~10wt%, 而所述助剂在载体上的负载量为 0.5~10wt%;

以及所述活性组分和所述助剂的摩尔比为 3:1~10:1。

10 2. 如权利要求 1 所述的脱硝催化剂, 其特征在于, 所述的多孔分子筛选自下组: 钨分子筛、钛分子筛、锰分子筛、或其组合。

3. 一种前驱体, 其特征在于, 所述前驱体用于制备权利要求 1 所述的兼具抗碱(土)金属和抗硫抗水功能的脱硝催化剂, 并且所述的前驱体包括: 多孔分子筛、用于形成活性成分的第一沉淀物和用于形成助剂的第二沉淀物;

15 其中, 所述的多孔分子筛选自下组: 钨分子筛、钛分子筛、锰分子筛、或其组合;

所述的第一沉淀物是含铁元素、钒元素、钼元素、或其组合的不溶性沉淀;

所述的第二沉淀物是含铈元素的不溶性沉淀;

20 并且, 以所述载体的总重量计, 所述第一沉淀物在载体上的负载量为 1~10wt%, 而所述第二沉淀物在载体上的负载量为 0.5~10wt%, 其中负载量按第一沉淀物和第二沉淀物各自的金属元素计;

以及所述活性组分和所述助剂的摩尔比为 3:1~10:1, 其中所述摩尔比按各自的金属元素摩尔数计算。

25 4. 如权利要求 3 所述的前驱体, 其特征在于, 所述的多孔分子筛、用于形成活性成分的第一沉淀物和用于形成助剂的第二沉淀物形成一固态混合物。

5. 一种权利要求 1 所述的兼具抗碱(土)金属和抗硫抗水功能的脱硝催化剂的制备方法, 其特征在于, 包括步骤:

(i)提供如权利要求 3 所述的前驱体; 和

30 (ii)所述的前驱体在 200~800° C 进行焙烧, 从而形成得到如权利要求 1 所述的脱硝催化剂。

6. 一种制备权利要求 3 所述的前驱体的制备方法, 其特征在于, 包括步骤:

(a) 提供多孔分子筛载体、溶剂、活性成分原料、助剂原料和沉淀剂;

(b) 将所述多孔分子筛载体、溶剂、活性成分原料、助剂原料和沉淀剂进行混合, 形成第一混合物,

35 其中, 所述活性成分原料与沉淀剂反应形成用于形成活性成分的第一沉淀物; 并且所述助剂原料与沉淀剂反应形成用于形成助剂的第二沉淀物, 并形成含所述

的多孔分子筛载体、所述第一沉淀物和所述第二沉淀物的固态沉淀物；和

(c) 从所述第一混合物中分离出所述的固态沉淀物，即为所述前体；

其中，所述的活性成分原料选自下组：铁盐、钒盐、钼盐、或其组合；所述助剂原料选自下组：硫酸铈、硝酸铈、氯化铈、或其组合；所述的多孔分子筛选自下组：钨分子筛、钛分子筛、锰分子筛、或其组合；所述的沉淀剂选自下组：碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、氨水、尿素、碳酸盐、或其组合。

7. 如权利要求 5 所述的前驱体制备方法，其特征在于，在步骤(b)中，包括：

(b1) 提供一液态混合物，所述液态混合物含有：溶剂、活性成分原料和助剂原料；

10 (b2) 将所述液态混合物与多孔分子筛载体和沉淀剂进行混合，从而形成所述的第一混合物。

8. 如权利要求 5 所述的前驱体制备方法，其特征在于，所述方法还包括：在步骤(a)之前，制备多孔分子筛的步骤。

15 9. 一种脱硝方法，其特征在于，如权利要求 1 所述的脱硝催化剂与富碱富硫固定源烟气的氮氧化物相互接触。

10. 一种如权利要求 1 所述的脱硝催化剂的用途，其特征在于，所述的脱硝催化剂用于富碱富硫固定源烟气的氮氧化物排放控制。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/096932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 29/04 (2006.01) i; B01J 29/89 (2006.01) i; B01D 53/90 (2006.01) i; B01D 53/56 (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; B01D

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

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

WPI; EPODOC; CNKI; CNPAT; molecular sieve, denitr+, catalyst, molecular, sieve, Fe, iron, V, vanadium, Mo, molybdenum, Ce, cerium, W, tungsten, Ti, titanium, Mn, manganese

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105833894 A (FUDAN UNIVERSITY), 10 August 2016 (10.08.2016), claims 1-6, and description, paragraphs [0008]-[0016]	1-10
X	CN 104437608 A (NANKAI UNIVERSITY), 25 March 2015 (25.03.2015), description, paragraphs [0004]-[0016]	1-2, 9-10
Y	CN 104437608 A (NANKAI UNIVERSITY), 25 March 2015 (25.03.2015), description, paragraphs [0004]-[0016]	3-8
Y	CN 101143321 A (PLA 63971 ARMY), 19 March 2008 (19.03.2008), description, page 2, paragraphs 2-8	3-8
A	CN 104998680 A (COAL INDUSTRY JINAN DESIGN & RESEARCH CO., LTD.), 28 October 2015 (28.10.2015), description, paragraphs [0008]-[0018]	1-10
A	CN 104785099 A (PETROCHINA COMPANY LIMITED et al.), 22 July 2015 (22.07.2015), description, paragraphs [0010]-[0032]	1-10
A	JP 52145369 A (MITSUBISHI CHEM IND), 03 December 1977 (03.12.1977), the whole text of the description	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 21 November 2016 (21.11.2016)	Date of mailing of the international search report 27 December 2016 (27.12.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: 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 LI, Zheng Telephone No.: (86-10) 82245673

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/096932

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5037785 A (CANADA MIN ENERGY MINES & RESOURCES), 06 August 1991 (1991 08-06), the whole text of the description	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/096932

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105833894 A	10 August 2016	None	
CN 104437608 A	25 March 2015	None	
CN 101143321 A	19 March 2008	CN 101143321 B	25 May 2011
CN 104998680 A	28 October 2015	None	
CN 104785099 A	22 July 2015	None	
JP 52145369 A	03 December 1977	JP S52145369 A	03 December 1977
US 5037785 A	06 August 1991	WO 9107227 A1	30 May 1991
		DE 69014133 D1	15 December 1994
		EP 0515372 B1	09 November 1994
		AT 113864 T	15 November 1994
		CA 2028299 C	03 August 1999
		DE 69014133 T2	23 March 1995
		CA 2028299 A1	18 May 1991
		EP 0515372 A1	02 December 1992
		AU 6717490 A	13 June 1991

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/096932

A. 主题的分类

B01J 29/04(2006.01)i; B01J 29/89(2006.01)i; B01D 53/90(2006.01)i; B01D 53/56(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01J; B01D

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI;EPDOC;CNKI;CNPAT;脱硝, 催化剂, 分子筛, 铁, 钒, 钼, 铈, 钨, 钛, 锰, denitr+, catalyst, molecular, sieve, Fe, iron, V, vanadium, Mo, molybdenum, Ce, cerium, W, tungsten, Ti, titanium, Mn, manganese

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 105833894 A (复旦大学) 2016年 8月 10日 (2016 - 08 - 10) 权利要求1-6以及说明书第[0008]-[0016]段	1-10
X	CN 104437608 A (南开大学) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 说明书第[0004]-[0016]段	1-2, 9-10
Y	CN 104437608 A (南开大学) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 说明书第[0004]-[0016]段	3-8
Y	CN 101143321 A (中国人民解放军63791部队) 2008年 3月 19日 (2008 - 03 - 19) 说明书第2页第2段到第8段	3-8
A	CN 104998680 A (煤炭工业济南设计研究院有限公司) 2015年 10月 28日 (2015 - 10 - 28) 说明书第[0008]-[0018]段	1-10
A	CN 104785099 A (中国石油天然气股份有限公司等) 2015年 7月 22日 (2015 - 07 - 22) 说明书第[0010]-[0032]段	1-10
A	JP 52145369 A (MITSUBISHI CHEM IND) 1977年 12月 3日 (1977 - 12 - 03) 说明书全文	1-10

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2016年 11月 21日

国际检索报告邮寄日期

2016年 12月 27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

李征

电话号码 (86-10)82245673

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 5037785 A (CANADA MIN ENERGY MINES & RESOURCES) 1991年 8月 6日 (1991 - 08 - 06) 说明书全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/096932

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	105833894	A	2016年 8月 10日	无			
CN	104437608	A	2015年 3月 25日	无			
CN	101143321	A	2008年 3月 19日	CN	101143321	B	2011年 5月 25日
CN	104998680	A	2015年 10月 28日	无			
CN	104785099	A	2015年 7月 22日	无			
JP	52145369	A	1977年 12月 3日	JP	S52145369	A	1977年 12月 3日
US	5037785	A	1991年 8月 6日	WO	9107227	A1	1991年 5月 30日
				DE	69014133	D1	1994年 12月 15日
				EP	0515372	B1	1994年 11月 9日
				AT	113864	T	1994年 11月 15日
				CA	2028299	C	1999年 8月 3日
				DE	69014133	T2	1995年 3月 23日
				CA	2028299	A1	1991年 5月 18日
				EP	0515372	A1	1992年 12月 2日
				AU	6717490	A	1991年 6月 13日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)