



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101811039 A

(43) 申请公布日 2010.08.25

(21) 申请号 201010123256.3

(22) 申请日 2010.03.12

(71) 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路
38号

(72) 发明人 吴忠标 顾婷婷 刘越 王海强
金瑞奔 岑望来

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224

代理人 胡红娟

(51) Int. Cl.

B01J 23/10 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种硫改性二氧化铈催化剂的制备方法及制备的催化剂

(57) 摘要

本发明公开了一种适用于 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 烟气脱硝的具有抗硫抗水性能的硫改性二氧化铈催化剂的制备方法,包括:将可分解铈盐氧气或氮气气氛下直接煅烧制得二氧化铈,然后再在 SO_2 气氛下对催化剂进行表面硫改性处理。本发明还公开了上述方法制备的硫改性二氧化铈催化剂,催化活性明显促进,在 200-350℃ 具有良好的中温段活性。纯的二氧化铈在 260℃,一氧化氮的转化率不到 30%,而同一温度下,硫改性的二氧化铈催化剂可使得一氧化氮的转化率达 90% 以上。并且改性后的催化剂具有良好的抗硫抗水性能。

1. 一种硫改性二氧化铈催化剂的制备方法,包括:
 - (1) 将可分解的铈盐在氧气或氮气气氛下 250-700℃直接煅烧 4-12 小时制得二氧化铈;
 - (2) 将制得的二氧化铈在 N₂ 为载气,SO₂ 体积浓度为 100-500ppm 气氛中,于 100-300℃条件下处理 60min,得到硫改性二氧化铈催化剂。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的可分解的铈盐为六水合硝酸铈、五水合醋酸铈、八水合碳酸铈或十水合草酸铈。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法制备得到的硫改性二氧化铈催化剂。

一种硫改性二氧化铈催化剂的制备方法及其制备的催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及大气污染控制技术领域,具体涉及一种适用于烟气脱硝的硫改性二氧化铈催化剂的制备方法及通过该方法制备的硫改性二氧化铈催化剂。

背景技术

[0002] 随着能源消费的持续增长,以燃煤锅炉为主的固定源向大气中一氧化氮的排放量越来越大。而 NO_x 是引起酸雨,光化学烟雾等破坏地球生态环境和损害人体健康的主要污染物,由此引起的问题已与臭氧层破坏,全球气候变暖一起成为当前最为突出的大气环境热点。因此,固定源 NO_x 的污染减排技术一直是各国关注的重点。由于工业烟气中 NO_x 含量 95% 以上均为 NO ,因此在科研实验以及工程应用中都将 NO 作为目标污染物。

[0003] 目前,利用 NH_3 作为还原剂,选择性催化还原 (SCR) 去除 NO 技术是国内外效率最高,工业化应用最广泛的烟气脱硝技术。其原理是通过 NH_3 作为还原剂将 NO 选择性还原为无害的 N_2 而释放。工业化应用的催化剂主要是 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 系列,它具有很高的催化活性,但是在国内推广应用还是存在一些瓶颈:一是起活温度较高,一般操作温度必须高于 350°C ,为了满足高温度,一般需将催化剂床层置于除尘和脱硫装置之前,因此容易造成催化剂的 SO_2 中毒,以及粉尘堵塞;二是活性组分钒有毒,对生态环境以及人体健康都不利;三是该催化剂的核心技术仍为国外技术,需支付高昂的技术使用费,因此催化剂应用成本很高。

[0004] 为了适应我国大多数锅炉和电厂排烟温度的要求,降低生产成本,大力发展在中低温范围 ($100\text{--}350^\circ\text{C}$),具有高活性,同时具备良好选择性和抗中毒性能,拥有我国自主知识产权的 SCR 催化剂是十分必要的。

[0005] 专利文献 CN 101204650 公开了一种烟气脱硝的铈钛复合氧化物催化剂,该催化剂利用浸渍法以及共沉淀法制备的 (2-50w%) Ce/TiO_2 催化剂,在 275°C 可以将 NO 转化为氮气和水, NO 转化率达 95%。而 300°C 条件下,该催化剂活性在 24h 内保持在 90% 以上。另一个专利文献 CN200410026287.1 提出了一种用于电站烟气 SCR 脱硝中的催化剂及其制作方法。使用的催化剂为 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-CeO}_2/\text{r-Al}_2\text{O}_3$,该催化剂 300°C 时, NO 的还原率为 85%。Z. P. Zhu 等人 (Z. P. Zhu, Z. Y. Liu, S. J. Liu, H. X. Niu, A novel carbon-supported vanadium oxide catalyst for NO reduction with NH_3 at low temperature. Appl. Catal. B: Environmental, 23 (1999) L229-L233.) 通过浸渍法制备 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 催化剂,当 V_2O_5 的负载量为 1-5% 时, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 在 $180\text{--}250^\circ\text{C}$ 表现了很高的 SCR 活性。但是上述催化剂均为多组分,制备方法相对比较复杂。

发明内容

[0006] 本发明提供一种适用于 NH_3 -SCR 烟气脱硝的具有抗硫抗水性能的硫改性二氧化铈催化剂的制备方法及通过该方法制备的催化剂,该发明解决了催化剂在中低温条件下活性较差或者具备一定中低温活性,但选择性和抗硫性较差的缺陷。

[0007] 二氧化铈 CeO_2 是一种稀土材料,中国资源丰富,作为一种廉价的、无毒的材料目前

已经引起很多研究者的兴趣。铈有两个固定氧化价态, Ce^{4+} 和 Ce^{3+} , 通过氧化还原价态在 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 之间转变, 从而储存和释放氧, 有助于 NO 氧化成 NO_2 , 在催化剂中添加 Ce 将会大大提高其在 SCR 反应中的活性。但是二氧化铈 CeO_2 在 SCR 催化剂领域更多是作为一种助催化剂。 SO_2 是 SCR 反应中常见的共存组分, 在一般情况下, SO_2 有抑制催化活性, 引起催化剂失活的作用。但是, 根据相关的研究表明, 由于 CeO_2 表面富含氧空穴, 而 SO_2 具有的还原作用, 在一定程度上能促进氧空穴生成, 同时 SO_2 有利于表面酸性的增加, 因此, SO_2 对二氧化铈 CeO_2 的活性有一定促进作用。而本发明则就是根据这个原理, 对 CeO_2 做表面硫改性, 不引入载体, 不使用复杂的制备方法, 制备过程非常简单。

[0008] 所述的硫改性的二氧化铈催化剂的制备方法为:

[0009] 1) 将可分解的铈盐在氧气或氮气气氛下 250-700℃ 直接煅烧 4-12 小时制得二氧化铈;

[0010] 2) 将制得的二氧化铈在 N_2 为载气, SO_2 体积浓度为 100-500ppm 气氛中, 100-300℃ 条件下, 处理 60min, 制得适用于烟气脱硝的硫改性二氧化铈催化剂。

[0011] 所述的可分解的铈盐包括六水合硝酸铈、五水合醋酸铈、八水合碳酸铈或十水合草酸铈。

[0012] 所述的硫改性的二氧化铈催化剂应用于 NH_3 -SCR 烟气脱硝, 在实际应用中, 在锅炉尾气烟道中, 喷入氨气作为还原剂, 氨气 / 一氧化氮体积比为 0.95-1, 硫改性的二氧化铈催化剂在 200-350℃ 可以将 NO 转化为氮气和水, NO 转化率在 90% 以上, 同时具备很高的抗硫抗水性能。

[0013] 所述的催化剂通过 SO_2 在二氧化铈表面的作用, 不断促进表面酸性位的增加, 同时 SO_2 会促进表面的氧空穴的生成, 增加了氧的流动性, 从而使表面活性氧浓度迅速上升, 这两方面的联合作用促进了催化活性的提高。

[0014] 本发明制备过程简单, 操作方便, 同现有技术相比, 本发明具有如下优点:

[0015] 1、本发明选用制备得到的二氧化铈, 仅通过表面硫化处理即制得所述的催化剂, 原料简单易得, 操作方便。

[0016] 2、本发明所述的催化剂在 200-350℃, 空速 $60000h^{-1}$ 的条件下, 可以将 NO 转换为无害的氮气和水, NO 的转化率均可达到 84% 以上, 甚至可以达到 90% 以上。而未改性的二氧化铈, 在 300℃ 以下, NO 的转化率不到 30%。硫改性对二氧化铈活性的提高具有十分显著的效果。

[0017] 3、硫改性的二氧化铈催化剂具有良好的抗硫和抗水性能, 在反应温度为 300℃, 空速 $60000h^{-1}$, 在反应气体中添加体积浓度分别为 400ppm SO_2 和 10% H_2O , 72 小时内未观察到失活现象, 活性保持在 90% 以上。

具体实施方式:

[0018] 为了更清楚地说明本发明, 列举以下实施例, 但其对本发明的范围无任何限制。

[0019] 实施例 1

[0020] 催化剂制备: 采用煅烧法制备, 以六水合硝酸铈为原料, 在 250℃ 温度下, 置于管式炉中氧气氛围下煅烧 4h 制得二氧化铈。制得的二氧化铈在 N_2 为载气, SO_2 体积浓度为 100ppm 气氛中, 于 100℃ 条件下处理 60min。研磨过筛后即得到颗粒状催化剂。

[0021] 催化剂活性测试:活性实验在固定床反应器上进行,催化剂装填量为 2mL,颗粒度为 40-60 目。初始气体体积浓度为:[NO] = [NH₃] = 1000ppm, [O₂] = 3%。N₂ 为载气,GHSV(每小时气体空速) = 60000h⁻¹。当反应温度为 260℃时,脱硝效率(即 NO 转化率)为 96.3%。而未硫改性的二氧化铈的脱硝效率只有 30.1%。

[0022] 实施例 2

[0023] 催化剂制备:采用煅烧法制备,以六水合硝酸铈为原料,在 400℃温度下,置于管式炉中氧气氛围下煅烧 6h 制得二氧化铈。制得的二氧化铈在 N₂ 为载气,SO₂ 体积浓度为 200ppm 气氛中,于 200℃条件下处理 60min。研磨过筛后即得到颗粒状催化剂。

[0024] 催化剂活性测试:活性实验在固定床反应器上进行,催化剂装填量为 2mL,颗粒度为 40-60 目。初始气体体积浓度为:[NO] = [NH₃] = 1000ppm, [O₂] = 3%。N₂ 为载气,GHSV(每小时气体空速) = 60000h⁻¹。当反应温度为 260℃时,脱硝效率(即 NO 转化率)为 97.3%。而未硫改性的二氧化铈的脱硝效率只有 26.3%。

[0025] 实施例 3

[0026] 催化剂制备:采用煅烧法制备,以六水合硝酸铈为原料,在 400℃温度下,置于管式炉中氧气氛围下煅烧 12h 制得二氧化铈。制得的二氧化铈在 N₂ 为载气,SO₂ 体积浓度为 200ppm 气氛中,于 200℃条件下处理 60min。研磨过筛后即得到颗粒状催化剂。

[0027] 催化剂活性测试:活性实验在固定床反应器上进行,催化剂装填量为 2mL,颗粒度为 40-60 目。初始气体体积浓度为:[NO] = [NH₃] = 1000ppm, [O₂] = 3%。N₂ 为载气,GHSV(每小时气体空速) = 60000h⁻¹。当反应温度为 260℃时,脱硝效率(即 NO 转化率)为 96.5%。而未硫改性的二氧化铈的脱硝效率只有 13.2%。

[0028] 实施例 4

[0029] 催化剂制备:采用煅烧法制备,以六水合硝酸铈为原料,在 550℃温度下,置于管式炉中氧气氛围下煅烧 6h 制得二氧化铈。制得的二氧化铈在 N₂ 为载气,SO₂ 体积浓度为 300ppm 气氛中,于 300℃条件下处理 60min。研磨过筛后即得到颗粒状催化剂。

[0030] 催化剂活性测试:活性实验在固定床反应器上进行,催化剂装填量为 2mL,颗粒度为 40-60 目。初始气体体积浓度为:[NO] = [NH₃] = 1000ppm, [O₂] = 3%。N₂ 为载气,GHSV(每小时气体空速) = 60000h⁻¹。当反应温度为 260℃时,脱硝效率(即 NO 转化率)为 94.2%。而未硫改性的二氧化铈的脱硝效率只有 25.9%。

[0031] 实施例 5

[0032] 催化剂制备:采用煅烧法制备,以六水合硝酸铈为原料,在 700℃温度下,置于管式炉中氮气氛围下煅烧 6h 制得二氧化铈。制得的二氧化铈在 N₂ 为载气,SO₂ 体积浓度为 500ppm 气氛中,于 300℃条件下处理 60min。研磨过筛后即得到颗粒状催化剂。

[0033] 催化剂活性测试:活性实验在固定床反应器上进行,催化剂装填量为 2mL,颗粒度为 40-60 目。初始气体体积浓度为:[NO] = [NH₃] = 1000ppm, [O₂] = 3%。N₂ 为载气,GHSV(每小时气体空速) = 60000h⁻¹。当反应温度为 260℃时,脱硝效率(即 NO 转化率)为 93.9%。而未硫改性的二氧化铈的脱硝效率只有 15.0%。

[0034] 实施例 6

[0035] 催化剂制备:采用煅烧法制备,以八水合碳酸铈为原料,在 550℃温度下,置于管式炉中氧气氛围下煅烧 6h 制得二氧化铈。制得的二氧化铈在 N₂ 为载气,SO₂ 体积浓度为

500ppm 气氛中,于 300℃ 条件下处理 60min。研磨过筛后即得到颗粒状催化剂。

[0036] 催化剂活性测试:活性实验在固定床反应器上进行,催化剂装填量为 2mL,颗粒度为 40-60 目。初始气体体积浓度为:[NO] = [NH₃] = 1000ppm, [O₂] = 3%。N₂ 为载气,GHSV(每小时气体空速) = 60000h⁻¹。当反应温度为 260℃ 时,脱硝效率(即 NO 转化率)为 86.7%。而未硫改性的二氧化铈的脱硝效率只有 18.9%。

[0037] 实施例 7

[0038] 催化剂制备:采用煅烧法制备,以五水合醋酸铈为原料,在 550℃ 温度下,置于管式炉中氧气氛围下煅烧 6h 制得二氧化铈。制得的二氧化铈在 N₂ 为载气,SO₂ 体积浓度为 500ppm 气氛中,于 300℃ 条件下处理 60min。研磨过筛后即得到颗粒状催化剂。

[0039] 催化剂活性测试:活性实验在固定床反应器上进行,催化剂装填量为 2mL,颗粒度为 40-60 目。初始气体体积浓度为:[NO] = [NH₃] = 1000ppm, [O₂] = 3%。N₂ 为载气,GHSV(每小时气体空速) = 60000h⁻¹。当反应温度为 260℃ 时,脱硝效率(即 NO 转化率)为 94%。而未硫改性的二氧化铈的脱硝效率只有 14.6%。

[0040] 实施例 8

[0041] 催化剂制备:采用煅烧法制备,以十水合草酸铈为原料,在 550℃ 温度下,置于管式炉中氮气氛围下煅烧 6h 制得二氧化铈。制得的二氧化铈在 N₂ 为载气,SO₂ 体积浓度为 500ppm 气氛中,于 300℃ 条件下处理 60min。研磨过筛后即得到颗粒状催化剂。

[0042] 催化剂活性测试:活性实验在固定床反应器上进行,催化剂装填量为 2mL,颗粒度为 40-60 目。初始气体体积浓度为:[NO] = [NH₃] = 1000ppm, [O₂] = 3%, N₂ 为载气,GHSV(每小时气体空速) = 60000h⁻¹。当反应温度为 260℃ 时,脱硝效率(即 NO 转化率)为 84%。而未硫改性的二氧化铈的脱硝效率只有 10.1%。

[0043] 实施例 9

[0044] 催化剂制备:采用煅烧法制备,以六水合硝酸铈为原料,在 400℃ 温度下,置于管式炉中氧气氛围下煅烧 6h 制得二氧化铈。制得的二氧化铈在 N₂ 为载气,SO₂ 体积浓度为 500ppm 气氛中,于 300℃ 条件下处理 60min。研磨过筛后即得到颗粒状催化剂。

[0045] 催化剂抗性测试:抗性实验在固定床反应器上进行,催化剂装填量为 2mL,颗粒度为 40-60 目。初始气体体积浓度为:[NO] = [NH₃] = 1000ppm, [O₂] = 3%, N₂ 为载气,GHSV(每小时气体空速) = 60000h⁻¹。当反应温度为 300℃,在反应气体中添加 400ppmSO₂ 和 10% H₂O(均为体积浓度),72 小时内未观察到失活现象,催化活性保持在 90% 以上。

[0046] 实施例 10

[0047] 催化剂制备:采用煅烧法制备,以八水合碳酸铈为原料,在 550℃ 温度下,置于管式炉中氧气氛围下煅烧 6h 制得二氧化铈。制得的二氧化铈在 N₂ 为载气,SO₂ 体积浓度为 500ppm 气氛中,于 300℃ 条件下处理 60min。研磨过筛后即得到颗粒状催化剂。

[0048] 催化剂抗性测试:抗性实验在固定床反应器上进行,催化剂装填量为 2mL,颗粒度为 40-60 目。初始气体体积浓度为:[NO] = [NH₃] = 1000ppm, [O₂] = 3%, N₂ 为载气,GHSV(每小时气体空速) = 60000h⁻¹。当反应温度为 300℃,在反应气体中添加 400ppmSO₂ 和 10% H₂O(均为体积浓度),72 小时内未观察到失活现象,催化活性保持在 90% 以上。

[0049] 实施例 11

[0050] 催化剂制备:采用煅烧法制备,以五水合醋酸铈为原料,在 550℃ 温度下,置于管

式炉中氧气氛围下煅烧 6h 制得二氧化铈。制得的二氧化铈在 N_2 为载气, SO_2 体积浓度为 500ppm 气氛中, 于 $300^\circ C$ 条件下处理 60min。研磨过筛后即得到颗粒状催化剂。

[0051] 催化剂抗性测试: 抗性实验在固定床反应器上进行, 催化剂装填量为 2mL, 颗粒度为 40-60 目。初始气体体积浓度为: $[NO] = [NH_3] = 1000ppm$, $[O_2] = 3\%$, N_2 为载气, GHSV(每小时气体空速) = $60000h^{-1}$ 。当反应温度为 $300^\circ C$, 在反应气体中添加 400ppm SO_2 和 10% H_2O (均为体积浓度), 72 小时内未观察到失活现象, 催化活性保持在 90%以上。

[0052] 实施例 12

[0053] 催化剂制备: 采用煅烧法制备, 以十水合草酸铈为原料, 在 $550^\circ C$ 温度下, 置于管式炉中氮气氛围下煅烧 6h 制得二氧化铈。制得的二氧化铈在 N_2 为载气, SO_2 体积浓度为 500ppm 气氛中, 于 $300^\circ C$ 条件下处理 60min。研磨过筛后即得到颗粒状催化剂。

[0054] 催化剂抗性测试: 抗性实验在固定床反应器上进行, 催化剂装填量为 2mL, 颗粒度为 40-60 目。初始气体体积浓度为: $[NO] = [NH_3] = 1000ppm$, $[O_2] = 3\%$, N_2 为载气, GHSV(每小时气体空速) = $60000h^{-1}$ 。当反应温度为 $300^\circ C$, 在反应气体中添加 400ppm SO_2 和 10% H_2O (均为体积浓度), 72 小时内未观察到失活现象, 催化活性保持在 90%以上。