



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105032395 B

(45)授权公告日 2017. 11. 10

(21)申请号 201510285767.8

B01D 53/56(2006.01)

(22)申请日 2015.05.29

审查员 杨国

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105032395 A

(43)申请公布日 2015.11.11

(73)专利权人 上海大学

地址 200444 上海市宝山区上大路99号

(72)发明人 张登松 黄垒 施利毅 赵欣

李红蕊

(74)专利代理机构 上海上大专利事务所(普通

合伙) 31205

代理人 顾勇华

(51)Int.Cl.

B01J 23/22(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

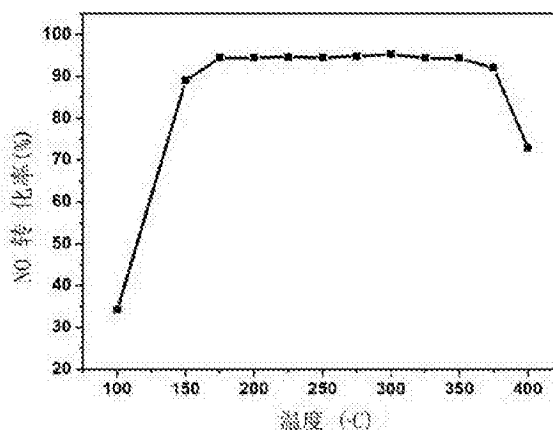
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

## (54)发明名称

锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂、制备方法及应用

## (57)摘要

本发明公开了一种锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂,其特征在于,该脱硝催化剂为棒状结构或颗粒状结构的纳米材料,锆的掺杂量与金属铈的摩尔比为 $x:1-x$ ,其中 $0.05 < x < 0.8$ 。本发明还公开了一种钒酸铈锆脱硝催化剂的制备方法及其应用。该催化剂采用水热法制备,制得的催化剂工作温度窗口宽,在150-375 °C下达到80%以上的NO<sub>x</sub>去除率,同时具有热稳定好、优异的抗H<sub>2</sub>O和抗SO<sub>2</sub>中毒性能、制备工艺简单、成本低等优点,适用于固定源和移动源中氮氧化物的处理,适合实际应用。



1. 一种锆掺杂的钒酸铈脱硝催化剂,其特征在于,所述催化剂为锆掺杂的钒酸铈纳米结构;该脱硝催化剂为棒状结构或颗粒状结构,棒的长度和直径分别为10-300nm和5-300nm,颗粒状结构粒径为5-300nm;所述锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂,所述的锆掺杂量与金属铈的摩尔比为 $x:1-x$ ,其中 $0.05 < x < 0.8$ 。

2. 一种制备根据权利要求1所述的锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂的方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

(1) 分别配置锆盐和金属铈盐的溶液,搅拌均匀后混合,其中锆盐溶液的金属锆元素和铈盐溶液中的金属铈元素的摩尔比为 $x:1-x$ ,其中 $0.05 < x < 0.8$ ;

(2) 向步骤(1)得到的混合溶液中加入已充分溶解的钒盐,均匀搅拌,其中钒盐中金属钒与金属铈的摩尔比为 $1:1-x$ ,其中 $0.05 < x < 0.8$ ;

(3) 将步骤(2)得到的混合溶液用碱调节pH值;

(4) 将步骤(3)得到的浑浊液转入到100mL聚四氟乙烯釜衬中,于高压釜中在160-200℃下反应6-24h后自然冷却降温;将得到的固体样品分离出来,用去离子水和无水乙醇各洗涤3次,然后在60-150℃下干燥8-24h得到锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂前驱体;

(5) 将步骤(4)制得的锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂前驱体置于马弗炉中,在空气气氛下,以1-10℃/min升温至300-500℃,保温2-10h后,随炉温冷却至20℃,得到锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂。

3. 如权利要求2所述的锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述钒盐为偏钒酸铵、偏钒酸钠、偏钒酸钾中的任意一种或至少两种的混合物;所述的碱为NaOH、KOH或 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 其中一种。

4. 如权利要求2所述的锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述的pH值范围为7.5-11.5。

5. 如权利要求2所述的锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述铈和锆的金属盐为硝酸盐、氯化盐、硫酸盐、乙酸盐中的任意一种或者至少两种的混合物。

6. 一种根据权利要求1所述的锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂的用途,其特征在于,所述催化剂可用作 $\text{NH}_3$ -SCR反应净化固定源和移动源氮氧化物。

7. 根据权利要求6所述的锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂的用途,其特征在于,脱硝率大于80%的温度区间为150-375℃,并具有抗 $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ 性能。

## 锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂、制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及化学纳米催化剂领域,具体涉及一种用于固定源和移动源中NH<sub>3</sub>-SCR脱硝的锆掺杂钒酸铈催化剂、该催化剂的制备方法及应用。

### 背景技术

[0002] 氮氧化物(NO<sub>x</sub>)主要包括NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O等,是造成大气污染的主要污染源之一。NO<sub>x</sub>危害较大,对人体及动物有制毒作用,对植物有损害作用;NO<sub>x</sub>是形成酸雨、酸雾的主要原因之一;NO<sub>x</sub>与碳氢化合物形成光化学烟雾;NO<sub>x</sub>亦参与臭氧层的破坏。氮氧化物NO<sub>x</sub>是化学工业、国防工业、电力工业以及锅炉和内燃机等排放气体中有毒物质之一,在一些工业生产过程中也有NO<sub>x</sub>的排放,随着中国经济的持续发展,能源消耗逐年增加,NO<sub>x</sub>的排放量也迅速增加。因此,NO<sub>x</sub>的脱除是一件迫在眉睫的事情。

[0003] 氨选择性催化还原(NH<sub>3</sub>-SCR)是目前国际上应用最广的主流烟气脱硝技术,在催化剂的作用下,NO与还原剂NH<sub>3</sub>发生如下反应:



[0005] 现有的脱硝技术中,已经工业化的SCR催化剂主要包括V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>,催化活性好、选择性高、抗硫性能强,并具有较高的脱硝温度窗口(300~400℃),也被用于以重型柴油车尾气为代表的移动源NO<sub>x</sub>催化净化过程,但其活性组分V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>熔点较低,具有一定的生物毒性。因此,对钒基催化剂的改性是一件迫在眉睫的事情,金属钒酸盐具有钒基催化剂的高活性、抗毒性的优点,也有利于活性组分的稳定和高温热冲击,但其温度窗口仍在中高温段,低温区域活性有待提高。故针对金属钒酸盐进一步改性,即引入二元新金属拓展其低温催化脱硝活性,该发明也具有价格低廉,无毒害的优点。

[0006] 目前低温NH<sub>3</sub>-SCR脱硝催化剂主要包括贵金属和过渡金属氧化物两大类。贵金属催化剂在低温下具有良好的催化活性,但其活性温度窗口较窄,选择性较差,另外其储量有限,造价昂贵。过渡金属中比较有潜质的有锰基催化剂和锆基催化剂。本申请人课题组前期申请公开了一种低维纳米结构钒酸铁脱硝催化剂,该催化剂结合了钒基和过渡金属基催化剂的优点,在中高温下具有优异的活性、选择性、热稳定性和抗SO<sub>2</sub>中毒性能,可以用于各类烟气中的氮氧化物的脱除。因此,基于钒酸盐改性的脱硝催化剂值得进一步拓展,而基于二元金属钒酸盐脱硝催化剂还未见报道。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的之一在于提供一种用于固定源和移动源中NH<sub>3</sub>-SCR脱硝的锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂,该催化剂结合了钒酸盐和过渡金属基催化剂的优点,在低中高温下均具有优异的活性、选择性、热稳定性和抗H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub>中毒性能,可以用于各类烟气中氮氧化物的脱除。

[0008] 本发明为实现上述目的所采用的技术方案为:

[0009] (1) 一种锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂,所述催化剂为锆掺杂的钒酸铈纳米结构。

[0010] (2)所述的脱硝催化剂为棒状结构或颗粒状结构,棒的长度和直径分别为10-300 nm和5-300 nm,颗粒状结构粒径为5-300 nm。

[0011] (3)一种铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂,所述的铈掺杂量与金属铈的摩尔比为 $x:1-x$ ,其中 $0 < x < 0.8$ 。

[0012] 本发明的目的之二在于提供一种铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0013] (1)分别配置金属铈盐溶液和铈盐的溶液,搅拌均匀后混合,其中铈盐溶液的金属铈元素和铈盐溶液中的金属铈元素的摩尔比为 $x:1-x$ ,其中 $0.05 < x < 0.8$ ;

[0014] (2)向步骤(1)得到的混合溶液中加入已充分溶解的钒盐,均匀搅拌,其中钒盐中金属钒与金属铈的摩尔比为 $1:1-x$ ,其中 $0.05 < x < 0.8$ ;

[0015] (3)将步骤(2)得到的混合溶液用碱调节pH值;

[0016] (4)将步骤(3)得到的浑浊液转入到100 ml聚四氟乙烯釜衬中,于高压釜中在160-200 °C下反应6-24 h后自然冷却降温。将得到的固体样品分离出来,用去离子水和无水乙醇各洗涤3次,然后在60-150 °C下干燥8-24h得到铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的前驱体;

[0017] (5)将步骤(4)制得的铈掺杂钒酸铈的纳米棒状脱硝催化剂的前驱体置于马弗炉中,在空气气氛下,以1-10 °C/min升温至300-500 °C,保温2-10 h后,随炉温冷却至室温,得到铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂。

[0018] 所述钒盐为偏钒酸铵、偏钒酸钠、偏钒酸钾其中的任意一种或至少两种的混合物,优选偏钒酸铵。

[0019] 所述的碱为NaOH、KOH或 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 其中一种,优选NaOH。

[0020] 所述的pH值,范围为7.5-11.5,优选pH = 8.0。

[0021] 所述金属盐为硝酸盐、氯化盐、硫酸盐、乙酸盐中的任意一种或者至少两种的混合物,优选硝酸盐。

[0022] 本发明的目的之三在于提供一种铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂在固定源和移动源中 $\text{NH}_3$ -SCR脱硝的用途。

[0023] 根据上述铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的应用,将催化剂放入固定床石英管反应器,在烟气中,空速为5000-800,000  $\text{h}^{-1}$ ,100-400 °C条件下进行 $\text{NH}_3$ -SCR脱硝反应;其中烟气为 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、NO和 $\text{NH}_3$ ,其中NO体积浓度为400-1000 ppm, $\text{NH}_3$ 体积浓度为400-1000 ppm,其中NO与 $\text{NH}_3$ 的体积浓度比为1:1, $\text{O}_2$ 浓度,3-8%,平衡气为 $\text{N}_2$ 。

[0024] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0025] (1)本发明将钒基催化剂和过渡金属基催化剂的优点有机结合起来,具有活性高、温度窗口较宽、选择性强和稳定性好等突出优点。

[0026] (2)与具有较低沸点的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 相比(约690°C),改性后的钒酸盐具有更高的热稳定性,有利于活性组分的稳定和高温热冲击。

[0027] (3)本发明所述铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂制备方法简单,在 $\text{NH}_3$ -SCR反应中具有较优异的抗 $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ 中毒性能,适合实际应用。

[0028] 附图说明:

[0029] 图1: $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{VO}_4$ 铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂性能评价图。

[0030] 图2: $\text{Ce}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{VO}_4$ 铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂稳定性评价图。

- [0031] 图3:Ce<sub>0.85</sub>Zr<sub>0.15</sub>VO<sub>4</sub>锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂抗H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub>中毒性能评价图。
- [0032] 图4:Ce<sub>0.90</sub>Zr<sub>0.10</sub>VO<sub>4</sub>锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂性能评价图。
- [0033] 图5:Ce<sub>0.50</sub>Zr<sub>0.50</sub>VO<sub>4</sub>锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂性能评价图。
- [0034] 图6:Ce<sub>0.85</sub>Zr<sub>0.15</sub>VO<sub>4</sub>锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂在空速为400,000 h<sup>-1</sup>性能评价图。

### 具体实施方式

[0035] 下面将结合具体实例,对本发明做进一步的阐述说明,但本发明可实施的情况并不仅限于实例的范围。

#### [0036] 实施例1

[0037] 参见图1,本实施例提供一种锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂,所述催化剂为锆掺杂的钒酸铈纳米棒状结构。

[0038] 所述的催化剂为棒状结构,棒的长度在50-150 nm,直径为5-100 nm。

[0039] 上述锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0040] (1) 分别配置硝酸铈溶液和硝酸锆的溶液,搅拌均匀后混合,所述硝酸铈溶液中的金属铈元素和硝酸锆溶液的金属锆元素的摩尔比为0.85 : 0.15;

[0041] (2) 向步骤(1)得到的混合溶液中加入已充分溶解的偏钒酸铵,均匀搅拌,其中偏钒酸铵中金属钒与金属铈的摩尔比为1:0.85;

[0042] (3) 将步骤(2)得到的混合溶液用NaOH调节pH = 8.0;

[0043] (4) 将步骤(3)得到的浑浊液转入到100 ml聚四氟乙烯釜衬中,于高压釜中在180 °C下反应12 h后自然冷却降温。将得到的固体样品分离出来,用去离子水和无水乙醇各洗涤3次,然后在80 °C下干燥20 h得到锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂的前驱体;

[0044] (5) 将步骤(4)制得的锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂的前驱体置于马弗炉中,在空气气氛下,以5 °C/min升温至450 °C,保温5 h后,随炉温冷却至室温,得到锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂。

[0045] 根据上述锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂的应用,将催化剂放入固定床石英管反应器,在烟气中,空速为26,000 h<sup>-1</sup>,在150-375 °C条件下测得NO的转化率稳定在90 %以上;其中烟气为N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NO和NH<sub>3</sub>,其中NO体积浓度为500 ppm,NH<sub>3</sub>体积浓度为500 ppm,O<sub>2</sub>浓度为5%,平衡气为N<sub>2</sub>。

[0046] 锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂在固定源和移动源中NH<sub>3</sub>-SCR脱硝的用途,脱硝率大于90%的温度区间为150-375 °C,并具有良好的稳定性(参见图2)及抗H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub>性能(参见图3)。

#### [0047] 实施例2

[0048] 参见图4,本实施例提供一种锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂,所述催化剂为锆掺杂的钒酸铈纳米棒状结构。

[0049] 所述的催化剂为棒状结构,棒的长度及直径在10-100 nm和5-100 nm。

[0050] 本发明提供一种上述锆掺杂钒酸铈脱硝催化剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0051] (1) 分别配置硝酸铈溶液和硝酸锆的溶液,搅拌均匀后混合,所述硝酸铈溶液中的金属铈元素和硝酸锆溶液的金属锆元素的摩尔比为0.90 : 0.10;

[0052] (2) 向步骤(1)得到的混合溶液中加入已充分溶解的偏钒酸铵,均匀搅拌,其中偏钒酸铵中金属钒与金属铈的摩尔比为1:0.90;

[0053] (3) 将步骤(2)得到的混合溶液用NaOH调节pH=8.0;

[0054] (4) 将步骤(3)得到的浑浊液转入到100 ml聚四氟乙烯釜衬中,于高压釜中在180 °C下反应6 h后自然冷却降温。将得到的固体样品分离出来,用去离子水和无水乙醇各洗涤3次,然后在120 °C下干燥12 h得到铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的前驱体;

[0055] (5) 将步骤(4)制得的铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的前驱体置于马弗炉中,在空气气氛下,以5 °C/min升温至500 °C,保温3 h后,随炉温冷却至室温,得到铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂。

[0056] 根据上述铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的应用,将催化剂放入固定床石英管反应器,在烟气中,空速为26,000 h<sup>-1</sup>,在150-375 °C条件下测得NO的转化率稳定在80 %以上;其中烟气为N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NO和NH<sub>3</sub>,其中NO体积浓度为500 ppm,NH<sub>3</sub>体积浓度为500 ppm,O<sub>2</sub>浓度为5%,平衡气为N<sub>2</sub>。

[0057] 实施例3

[0058] 参见图5,本实施例提供一种铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂,所述催化剂为铈掺杂的钒酸铈颗粒状结构。

[0059] 所述的催化剂为颗粒状结构,粒径在5-100 nm。

[0060] 本发明提供一种上述铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0061] (1) 分别配置硝酸铈溶液和硝酸铈的溶液,搅拌均匀后混合,所述硝酸铈溶液中的金属铈元素和硝酸铈溶液的金属铈元素的摩尔比为0.50 : 0.50;

[0062] (2) 向步骤(1)得到的混合溶液中加入已充分溶解的偏钒酸铵,均匀搅拌,其中偏钒酸铵中金属钒与金属铈的摩尔比为1:0.50;

[0063] (3) 将步骤(2)得到的混合溶液用NaOH调节pH=8.0;

[0064] (4) 将步骤(3)得到的浑浊液转入到100 ml聚四氟乙烯釜衬中,于高压釜中在180 °C下反应18 h后自然冷却降温。将得到的固体样品分离出来,用去离子水和无水乙醇各洗涤3次,然后在150 °C下干燥8 h得到铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的前驱体;

[0065] (5) 将步骤(4)制得的铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的前驱体置于马弗炉中,在空气气氛下,以10 °C/min升温至450 °C,保温4 h后,随炉温冷却至室温,得到铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂。

[0066] 根据上述铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的应用,将催化剂放入固定床石英管反应器,在烟气中,空速为26,000 h<sup>-1</sup>,在175-325 °C条件下测得NO的转化率稳定在90 %以上;其中烟气为N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NO和NH<sub>3</sub>,其中NO体积浓度为550 ppm,NH<sub>3</sub>体积浓度为550 ppm,O<sub>2</sub>浓度为5%,平衡气为N<sub>2</sub>。

[0067] 实施例4

[0068] 参见图6,本实施例提供一种铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂,所述催化剂为铈掺杂的钒酸铈纳米棒状结构。

[0069] 所述的催化剂为棒状结构,棒的长度在60-200 nm,直径为5-200 nm。

[0070] 本发明提供一种上述铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0071] (1) 分别配置硝酸铈溶液和硝酸铈的溶液,搅拌均匀后混合,所述硝酸铈溶液中的金属铈元素和硝酸铈溶液的金属铈元素的摩尔比为0.85 : 0.15;

[0072] (2) 向步骤(1)得到的混合溶液中加入已充分溶解的偏钒酸铵,均匀搅拌,其中偏

钒酸铵中金属钒与金属铈的摩尔比为1:0.85;

[0073] (3) 将步骤(2)得到的混合溶液用NaOH调节pH=8.0;

[0074] (4) 将步骤(3)得到的浑浊液转入到100 ml聚四氟乙烯釜衬中,于高压釜中在180 °C下反应10 h后自然冷却降温。将得到的固体样品分离出来,用去离子水和无水乙醇各洗涤3次,然后在100 °C下干燥10 h得到铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的前驱体;

[0075] (5) 将步骤(4)制得的铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的前驱体置于马弗炉中,在空气气氛下,以5 °C/min升温至400 °C,保温6 h后,随炉温冷却至室温,得到铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂。

[0076] 根据上述铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的应用,将催化剂放入固定床石英管反应器,在烟气中,空速为400,000 h<sup>-1</sup>,在180-350 °C条件下测得NO的转化率稳定在80 %以上;其中烟气为N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NO和NH<sub>3</sub>,其中NO体积浓度为500 ppm,NH<sub>3</sub>体积浓度为500 ppm,O<sub>2</sub>浓度为5%,平衡气为N<sub>2</sub>。

[0077] 实施例5

[0078] 本实施例提供一种铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂,所述催化剂为铈掺杂的钒酸铈纳米棒状结构。

[0079] 所述的催化剂为棒状结构,棒的长度在20-120 nm,直径为5-150 nm。

[0080] 本发明提供一种上述铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0081] (1) 分别配置乙酸铈溶液和乙酸铈的溶液,搅拌均匀后混合,所述乙酸铈溶液中的金属铈元素和乙酸铈溶液的金属铈元素的摩尔比为0.70 : 0.30;

[0082] (6) 向步骤(1)得到的混合溶液中加入已充分溶解的偏钒酸钾,均匀搅拌,其中钒盐中金属钒与金属铈的摩尔比为1:0.70;

[0083] (7) 将步骤(2)得到的混合溶液用NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O调节pH=8.0;

[0084] (8) 将步骤(3)得到的浑浊液转入到100 ml聚四氟乙烯釜衬中,于高压釜中在200 °C下反应10 h后自然冷却降温。将得到的固体样品分离出来,用去离子水和无水乙醇各洗涤3次,然后在110 °C下干燥9 h得到铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的前驱体;

[0085] (9) 将步骤(4)制得的铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的前驱体置于马弗炉中,在空气气氛下,以2 °C/min升温至400 °C,保温2 h后,随炉温冷却至室温,得到铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂。

[0086] 根据上述铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的应用,将催化剂放入固定床石英管反应器,在烟气中,空速为200,000 h<sup>-1</sup>,在200-350 °C条件下测得NO的转化率稳定在80 %以上条件下进行NH<sub>3</sub>-SCR脱硝反应;其中烟气为N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NO和NH<sub>3</sub>,其中NO体积浓度为600 ppm,NH<sub>3</sub>体积浓度为600 ppm,O<sub>2</sub>浓度为3%,平衡气为N<sub>2</sub>。

[0087] 实施例6

[0088] 本实施例提供一种铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂,所述催化剂为铈掺杂的钒酸铈纳米棒状结构。

[0089] 所述的催化剂为棒状结构,棒的长度在20-120 nm,直径为5-150 nm。

[0090] 本发明提供一种上述铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0091] (2) 分别配置乙酸铈溶液和乙酸铈的溶液,搅拌均匀后混合,所述乙酸铈溶液中的金属铈元素和乙酸铈溶液的金属铈元素的摩尔比为0.80 : 0.20;

[0092] (10)向步骤(1)得到的混合溶液中加入已充分溶解的偏钒酸钾,均匀搅拌,其中钒盐中金属钒与金属铈的摩尔比为1:0.80;

[0093] (11)将步骤(2)得到的混合溶液用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 $\text{pH}=10.0$ ;

[0094] (12)将步骤(3)得到的浑浊液转入到100 ml聚四氟乙烯釜衬中,于高压釜中在 $200^\circ\text{C}$ 下反应10 h后自然冷却降温。将得到的固体样品分离出来,用去离子水和无水乙醇各洗涤3次,然后在 $110^\circ\text{C}$ 下干燥9 h得到铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的前驱体;

[0095] (13)将步骤(4)制得的铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的前驱体置于马弗炉中,在空气气氛下,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $400^\circ\text{C}$ ,保温2 h后,随炉温冷却至室温,得到铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂。

[0096] 根据上述铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的应用,将催化剂放入固定床石英管反应器,在烟气中,空速为 $250,000\text{ h}^{-1}$ ,在 $200\text{--}350^\circ\text{C}$ 条件下测得NO的转化率稳定在80 %以上条件下进行 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝反应;其中烟气为 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、NO和 $\text{NH}_3$ ,其中NO体积浓度为400 ppm, $\text{NH}_3$ 体积浓度为400 ppm, $\text{O}_2$ 浓度为3%,平衡气为 $\text{N}_2$ 。

[0097] 实施例7

[0098] 本实施例提供一种铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂,所述催化剂为铈掺杂的钒酸铈纳米棒状结构。

[0099] 所述的催化剂为棒状结构,棒的长度在 $20\text{--}120\text{ nm}$ ,直径为 $5\text{--}150\text{ nm}$ 。

[0100] 本发明提供一种上述铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0101] (3)分别配置乙酸铈溶液和乙酸铈的溶液,搅拌均匀后混合,所述乙酸铈溶液中的金属铈元素和乙酸铈溶液的金属铈元素的摩尔比为 $0.95 : 0.05$ ;

[0102] (14)向步骤(1)得到的混合溶液中加入已充分溶解的偏钒酸钾,均匀搅拌,其中钒盐中金属钒与金属铈的摩尔比为1:0.70;

[0103] (15)将步骤(2)得到的混合溶液用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 $\text{pH}=7.5$ ;

[0104] (16)将步骤(3)得到的浑浊液转入到100 ml聚四氟乙烯釜衬中,于高压釜中在 $160^\circ\text{C}$ 下反应24 h后自然冷却降温。将得到的固体样品分离出来,用去离子水和无水乙醇各洗涤3次,然后在 $110^\circ\text{C}$ 下干燥9 h得到铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的前驱体;

[0105] (17)将步骤(4)制得的铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的前驱体置于马弗炉中,在空气气氛下,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $400^\circ\text{C}$ ,保温2 h后,随炉温冷却至室温,得到铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂。

[0106] 根据上述铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的应用,将催化剂放入固定床石英管反应器,在烟气中,空速为 $100,000\text{ h}^{-1}$ ,在 $225\text{--}325^\circ\text{C}$ 条件下测得NO的转化率稳定在80 %以上条件下进行 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝反应;其中烟气为 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、NO和 $\text{NH}_3$ ,其中NO体积浓度为800 ppm, $\text{NH}_3$ 体积浓度为800 ppm, $\text{O}_2$ 浓度为3%,平衡气为 $\text{N}_2$ 。

[0107] 实施例8

[0108] 本实施例提供一种铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂,所述催化剂为铈掺杂的钒酸铈纳米棒状结构。

[0109] 所述的催化剂为棒状结构,棒的长度在 $20\text{--}120\text{ nm}$ ,直径为 $5\text{--}150\text{ nm}$ 。

[0110] 本发明提供一种上述铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0111] (4)分别配置乙酸铈溶液和乙酸铈的溶液,搅拌均匀后混合,所述乙酸铈溶液中的



金属铈元素和乙酸铈溶液的金属铈元素的摩尔比为0.85 : 0.15;

[0112] (18)向步骤(1)得到的混合溶液中加入已充分溶解的偏钒酸钾,均匀搅拌,其中钒盐中金属钒与金属铈的摩尔比为1:0.85;

[0113] (19)将步骤(2)得到的混合溶液用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 $\text{pH}=8.0$ ;

[0114] (20)将步骤(3)得到的浑浊液转入到100 ml聚四氟乙烯釜衬中,于高压釜中在 $180^\circ\text{C}$ 下反应12 h后自然冷却降温。将得到的固体样品分离出来,用去离子水和无水乙醇各洗涤3次,然后在 $110^\circ\text{C}$ 下干燥9 h得到铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的前驱体;

[0115] (21)将步骤(4)制得的铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的前驱体置于马弗炉中,在空气气氛下,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $400^\circ\text{C}$ ,保温2 h后,随炉温冷却至室温,得到铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂。

[0116] 根据上述铈掺杂钒酸铈脱硝催化剂的应用,将催化剂放入固定床石英管反应器,在烟气中,空速为 $800,000\text{ h}^{-1}$ ,在 $275\text{--}375^\circ\text{C}$ 条件下测得NO的转化率稳定在70 %以上条件下进行 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝反应;其中烟气为 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、NO和 $\text{NH}_3$ ,其中NO体积浓度为500 ppm, $\text{NH}_3$ 体积浓度为500 ppm, $\text{O}_2$ 浓度为3%,平衡气为 $\text{N}_2$ 。

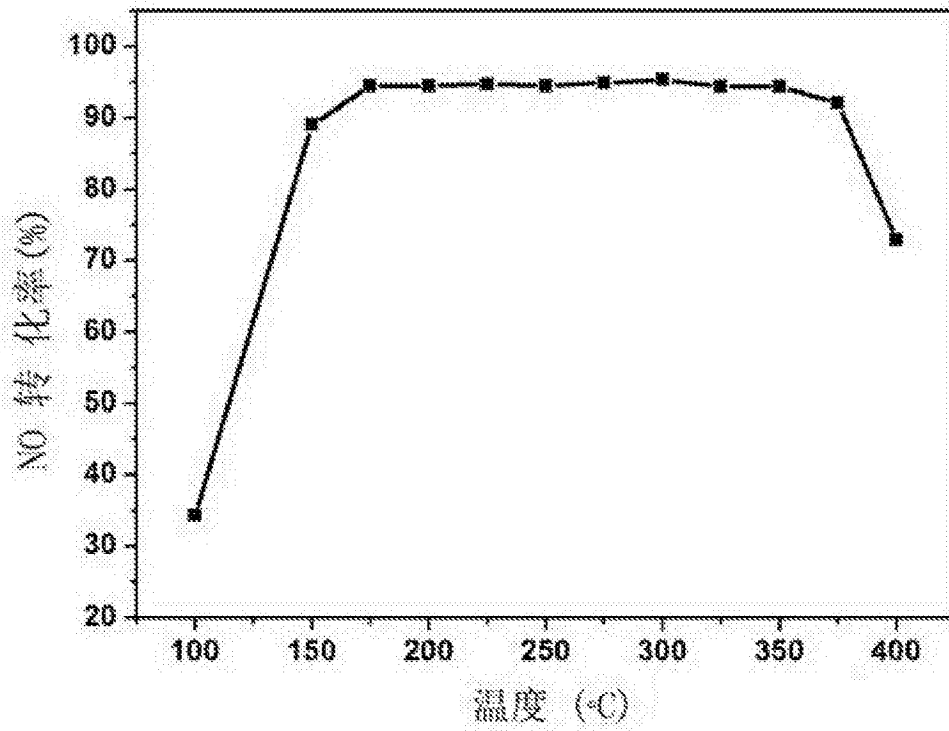


图1

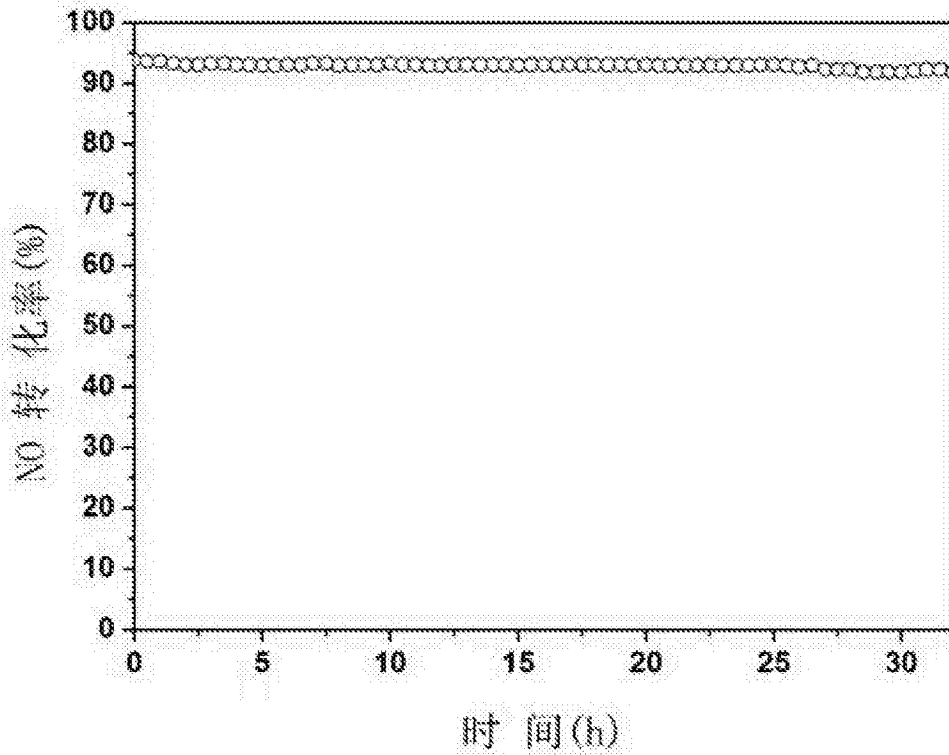


图2

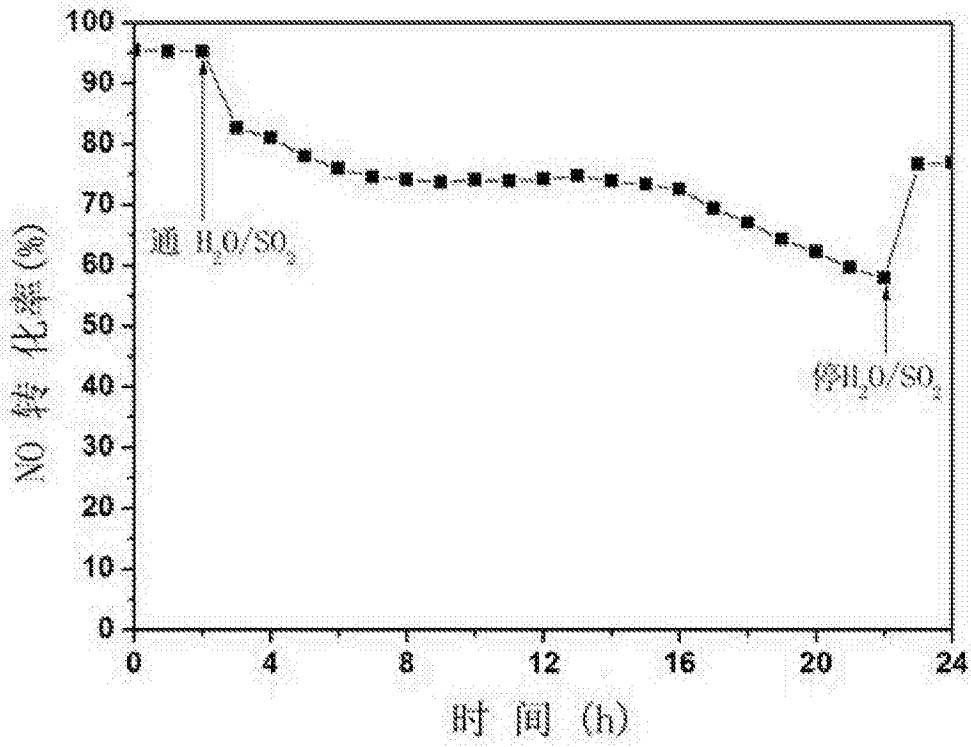


图3

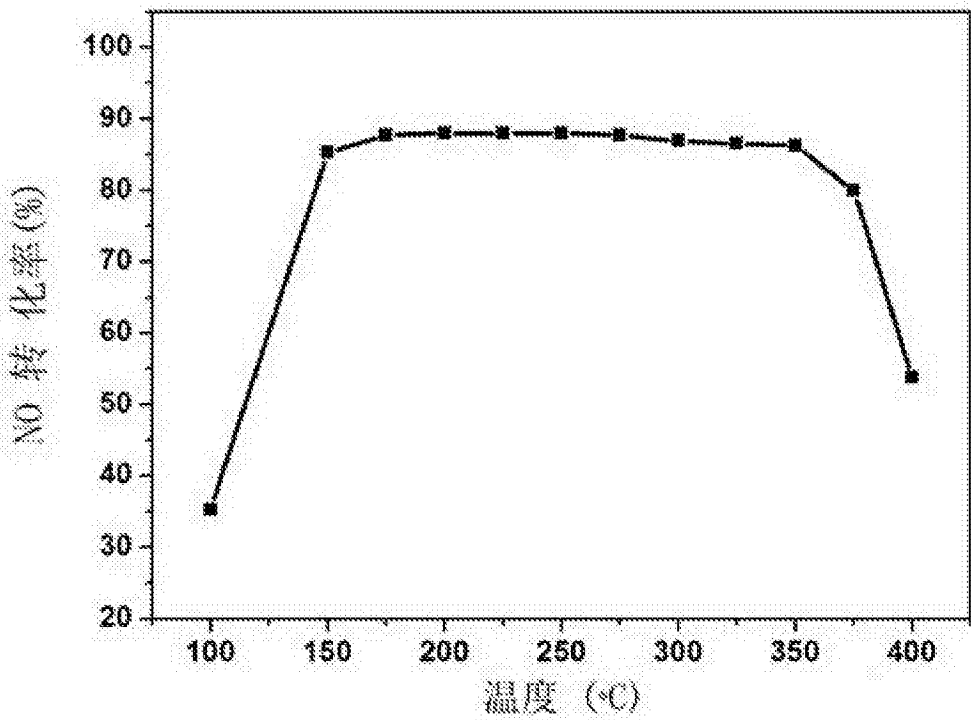


图4

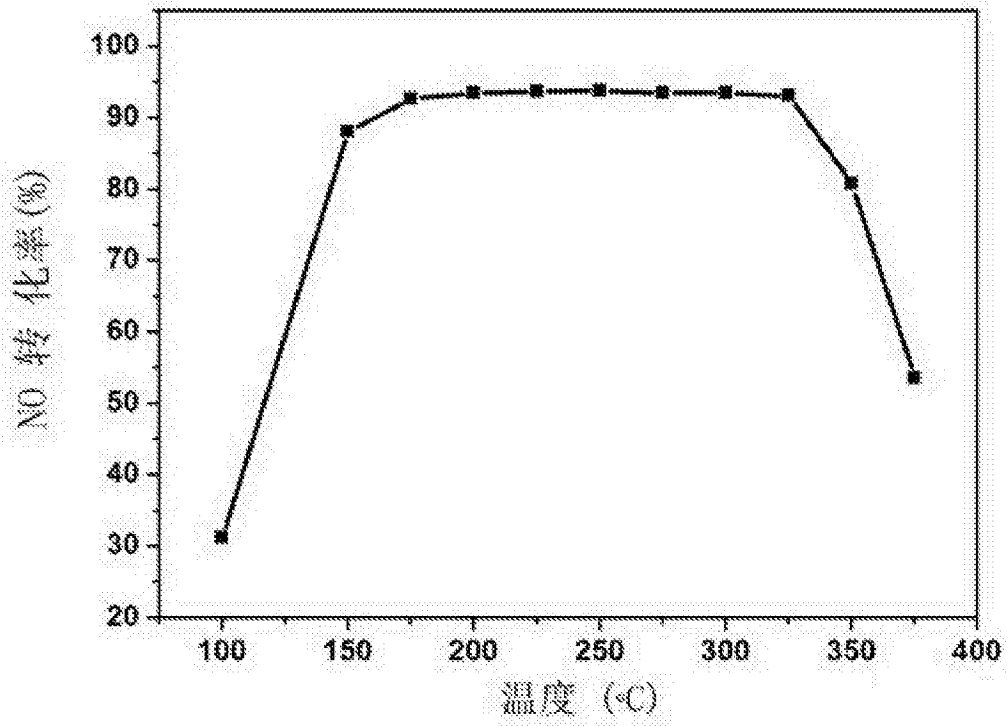


图5

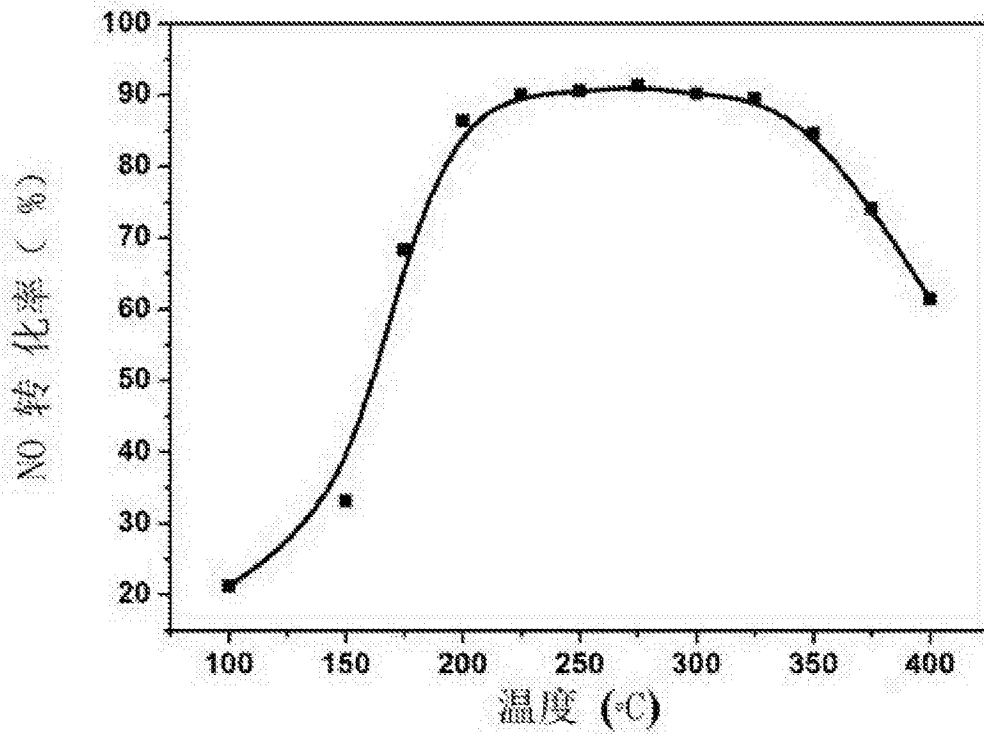


图6