



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107224989 B

(45)授权公告日 2020.03.10

(21)申请号 201710599765.5

(22)申请日 2017.07.21

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107224989 A

(43)申请公布日 2017.10.03

(73)专利权人 中国科学院城市环境研究所  
地址 361021 福建省厦门市集美区集美大道1799号

专利权人 中国科学院宁波城市环境观测研  
究站

(72)发明人 贺泓 连志华 单文坡 张燕  
朱娜

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司  
11332

代理人 巩克栋

(51)Int.Cl.

B01J 27/16(2006.01)

B01J 27/02(2006.01)

B01D 53/90(2006.01)

B01D 53/56(2006.01)

(56)对比文件

CN 105289596 A,2016.02.03,

CN 103127933 A,2013.06.05,

Xiaojiang Yao et al..“Acid pretreatment effect on the physicochemical property and catalytic performance of CeO<sub>2</sub> for NH<sub>3</sub>-SCR”.《Applied Catalysis A, General》.2017,第542卷第282-288页.

Ting Yi et al..“Promotional effect of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> on ceria catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>”.《ScienceDirect》.2016,第37卷第300-307页.

Xiaojiang Yao et al..“Acid pretreatment effect on the physicochemical property and catalytic performance of CeO<sub>2</sub> for NH<sub>3</sub>-SCR”.《Applied Catalysis A, General》.2017,第542卷第282-288页.

审查员 权桂英

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

一种酸改性的铈基催化剂及其制备方法和用途

(57)摘要

本发明提供了一种酸改性的铈基催化剂及其制备方法和用途。本发明的酸改性的铈基催化剂,所述催化剂的载体为CeO<sub>2</sub>,所述活性组分为负载在所述载体上的无机酸,以所述CeO<sub>2</sub>载体的质量为100%计,所述无机酸的质量为10~30%。本发明的酸改性的铈基催化剂在230~440℃的温度范围内具有接近100%的NO<sub>x</sub>净化效率,催化活性优良,操作温度窗口宽。本发明的酸改性的铈基催化剂的制备方法简单,制得的铈基催化剂可用于NH<sub>3</sub>-SCR过程催化净化NO<sub>x</sub>。

CN 107224989 B

1. 一种酸改性的铈基催化剂,其特征在於,所述催化剂的载体为 $\text{CeO}_2$ ,活性组分为负载在所述载体上的无机酸,以所述 $\text{CeO}_2$ 载体的质量为100%计,所述无机酸的质量为10~30%;

所述 $\text{CeO}_2$ 载体为 $\text{CeO}_2$ 纳米棒;

所述无机酸为硫酸、磷酸中的一种;

所述催化剂的通过下述方法制备得到,所述制备方法包括如下步骤:

1) 制备 $\text{CeO}_2$ 载体;

2) 将步骤1) 制得的 $\text{CeO}_2$ 载体加入无机酸中搅拌,干燥后,在空气气氛下焙烧,得到酸改性的铈基催化剂;

步骤2) 中,所述焙烧的温度为400~600℃,所述焙烧的时间为2~5h。

2. 一种如权利要求1所述的酸改性的铈基催化剂的制备方法,其特征在於,所述制备方法包括如下步骤:

1) 制备 $\text{CeO}_2$ 载体;

2) 将步骤1) 制得的 $\text{CeO}_2$ 载体加入无机酸中搅拌,干燥后,在空气气氛下焙烧,得到酸改性的铈基催化剂;

步骤2) 中,所述焙烧的温度为400~600℃,所述焙烧的时间为2~5h。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在於,步骤1) 采用水热合成法制备 $\text{CeO}_2$ 载体,包括如下步骤:

a) 将铈盐溶于水中,加碱搅拌进行水热反应;

b) 将a) 步骤得到的沉淀产物经洗涤、干燥,在空气气氛下焙烧,得到 $\text{CeO}_2$ 载体。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在於,步骤a) 中,所述铈盐为硝酸铈、硫酸铈、磷酸铈、氯化铈中的一种。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在於,步骤a) 中,所述碱为氢氧化钠、氢氧化钾中的一种。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在於,步骤a) 中,所述铈盐与所述碱的质量比为(1:5)~(1:20)。

7. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在於,步骤a) 中,所述搅拌的时间为0.5~2h。

8. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在於,步骤a) 中,所述水热反应的温度为100~200℃。

9. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在於,步骤a) 中,所述水热反应的时间为12~24h。

10. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在於,步骤b) 中,所述洗涤包括去离子水洗涤和无水乙醇洗涤。

11. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在於,步骤b) 中,所述干燥是在烘箱中进行的,所述干燥的温度为60~100℃,所述干燥的时间为10~15h。

12. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在於,步骤b) 中,所述焙烧是在马弗炉中进行的,所述焙烧的温度为500~600℃,所述焙烧的时间为2~5h。

13. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在於,步骤2) 中,所述干燥是在烘箱中进行

的,所述干燥的温度为60~120℃,所述干燥的时间为10~15h。

14. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤2)中,所述焙烧是在马弗炉中进行的。

15. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

1) 将铈盐溶于水中,加氢氧化钠搅拌0.5~2h,100~200℃进行水热反应12~24h,得到的沉淀产物经去离子水洗涤和无水乙醇洗涤,60~100℃烘箱中干燥10~15h,在空气气氛下马弗炉中500~600℃焙烧2~5h,得到CeO<sub>2</sub>载体;

2) 将步骤1)制得的CeO<sub>2</sub>载体加入无机酸中搅拌0.5~2h至均匀,60~120℃烘箱中干燥后,在空气气氛下马弗炉中400~600℃焙烧2~5h,得到酸改性的铈基催化剂。

16. 一种如权利要求1所述的酸改性的铈基催化剂的用途,其特征在于,将所述酸改性的铈基催化剂用于NH<sub>3</sub>-SCR过程催化净化NO<sub>x</sub>。

## 一种酸改性的铈基催化剂及其制备方法和用途

### 技术领域

[0001] 本发明属于催化剂技术领域,涉及一种酸改性的铈基催化剂及其制备方法和用途。

### 背景技术

[0002] 氮氧化物( $\text{NO}_x$ )可以引发灰霾、酸雨和光化学烟雾等重大环境问题,控制 $\text{NO}_x$ 的排放是环境保护领域面临的一个重大挑战。目前,在以 $\text{NH}_3$ 为还原剂选择性催化还原 $\text{NO}_x$ ( $\text{NH}_3$ -SCR)所用的催化剂体系多为 $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ ( $\text{MoO}_3$ )/ $\text{TiO}_2$ 以及相应的改进体系,这类催化剂体系广泛用于燃煤电厂、工业锅炉等固定源烟气脱硝净化过程,在较高温度段具有高的 $\text{NO}_x$ 净化效率和抗 $\text{SO}_2$ 中毒性能。

[0003] CN104226296A公开了一种钒系负载型中温SCR催化剂,以钛锆氧化物为载体,以钒的氧化物为活性成分,以铈的氧化物为助催化剂,其中,所述催化剂中铈元素、钒元素和锆元素的摩尔比为(0.1~0.3):1:1,钒的氧化物的质量占整个催化剂质量的1%。该发明还公开了上述钒系负载型中温SCR催化剂的制备方法。该发明的钒系负载型中温SCR催化剂相对于单一的钒基催化剂,添加适量的 $\text{CeO}_2$ 提高催化剂的抗热性,降低催化剂的还原温度,提高脱硝效率,拓宽其选择性催化还原脱硝活性温度窗口。

[0004] CN104226336 A一种钒基SCR催化剂及其制备方法,其为通过向锐钛矿型多孔质二氧化钛中添加含硫氧化物,混合焙烧后得到多孔质混合氧化物,然后在其表面负载钒氧化物和钨氧化物得到,其中,锐钛矿型多孔质二氧化钛为65~80%,钒氧化物以及钨氧化物为17~30%,含硫化合物为2.0~5.0%。该发明的钒基SCR催化剂,硫氧化物在高温下抑制催化剂比表面积的减少,可以保有水热耐久性。该发明的钒基SCR催化剂在尾气温度为250℃的低温下保持活性,并且在700℃可确保高温耐久性。

[0005] 但是,这类的催化剂体系存在的活性组分钒,具有生物毒性、操作温度窗口较窄、高温时 $\text{N}_2\text{O}$ 大量生成造成 $\text{N}_2$ 选择性下降、高温热稳定性差等缺点。近年来,铈(Ce)基氧化物催化剂由于其具有优异的催化活性而受到广泛关注。因此,对铈基催化剂进行改进,改善低温活性、拓宽温度窗口、提高脱硝效率、满足应用需求是 $\text{NH}_3$ -SCR领域的重要研究内容。

### 发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明的目的之一在于提供一种酸改性的铈基催化剂,其催化活性高,操作温度窗口宽。

[0007] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0008] 一种酸改性的铈基催化剂,所述催化剂的载体为 $\text{CeO}_2$ ,所述活性组分为负载在所述载体上的无机酸,以所述 $\text{CeO}_2$ 载体的质量为100%计,所述无机酸的质量为10~30%。

[0009] 本发明所述的酸改性的铈基催化剂,以所述 $\text{CeO}_2$ 载体的质量为100%计,所述无机酸的质量为10~30%,例如所述无机酸的质量为10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%。

- [0010] 优选地,本发明采用的所述CeO<sub>2</sub>载体为CeO<sub>2</sub>纳米棒。
- [0011] 优选地,所述无机酸为硫酸、磷酸中的一种。
- [0012] 本发明的目的之二在于提供一种酸改性的铈基催化剂的制备方法,制备方法简单,所述制备方法包括如下步骤:
- [0013] 1) 制备CeO<sub>2</sub>载体;
- [0014] 2) 将步骤1) 制得的CeO<sub>2</sub>载体加入无机酸中搅拌,干燥后,在空气气氛下焙烧,得到酸改性的铈基催化剂。
- [0015] 步骤1) 采用水热合成法制备CeO<sub>2</sub>载体,包括如下步骤:
- [0016] a) 将铈盐溶于水中,加碱搅拌进行水热反应;
- [0017] b) 将a) 步骤得到的沉淀产物经洗涤、干燥,在空气气氛下焙烧,得到CeO<sub>2</sub>载体。
- [0018] 步骤a) 中,所述铈盐为硝酸铈、硫酸铈、磷酸铈、氯化铈中的一种;
- [0019] 优选地,步骤a) 中,所述碱为氢氧化钠、氢氧化钾中的一种;
- [0020] 优选地,步骤a) 中,所述铈盐与所述碱的质量比为(1:5)~(1:20),例如所述铈盐与所述碱的质量比为1:5、1:6、1:7、1:8、1:9、1:10、1:11、1:12、1:13、1:14、1:15、1:16、1:17、1:18、1:19、1:20。
- [0021] 步骤a) 中,所述搅拌的时间为0.5~2h,例如搅拌时间为0.5h、0.6h、0.7h、0.8h、0.9h、1h、1.1h、1.2h、1.3h、1.4h、1.5h、1.6h、1.7h、1.8h、1.9h、2h;
- [0022] 优选地,步骤a) 中,所述水热反应的温度为100~200℃,例如100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃、180℃、190℃、200℃;
- [0023] 优选地,步骤a) 中,所述水热反应的时间为12~24h,例如水热反应时间为12h、13h、14h、15h、16h、17h、18h、19h、20h、21h、22h、23h、24h。
- [0024] 步骤b) 中,所述洗涤包括去离子水洗涤和无水乙醇洗涤,其中,去离子水洗涤的目的是洗去多余的碱,无水乙醇洗涤的目的是使制得的CeO<sub>2</sub>纳米棒的分散性更好。
- [0025] 优选地,步骤b) 中,所述干燥是在烘箱中进行的,所述干燥的温度为60~100℃,例如干燥温度为60℃、70℃、80℃、90℃、100℃,所述干燥的时间为10~15h,例如干燥时间为10h、11h、12h、13h、14h、15h。
- [0026] 优选地,步骤b) 中,所述焙烧是在马弗炉中进行的,所述焙烧的温度为500~600℃,例如焙烧温度为500℃、510℃、520℃、530℃、540℃、550℃、560℃、570℃、580℃、590℃、600℃,所述焙烧的时间为2~5h,例如焙烧时间为2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h、5h。
- [0027] 步骤2) 中,所述干燥是在烘箱中进行的,所述干燥的温度为60~120℃,例如干燥温度为60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、110℃、120℃,所述干燥的时间为10~15h,例如干燥时间为10h、11h、12h、13h、14h、15h。
- [0028] 优选地,步骤2) 中,所述焙烧是在马弗炉中进行的,所述焙烧的温度为400~600℃,例如焙烧温度为400℃、410℃、420℃、430℃、440℃、450℃、460℃、470℃、480℃、490℃、500℃、510℃、520℃、530℃、540℃、550℃、560℃、570℃、580℃、590℃、600℃,所述焙烧的时间为2~5h,例如焙烧时间为2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h、5h。
- [0029] 优选地,本发明的酸改性的铈基催化剂的制备方法,包括如下步骤:
- [0030] 1) 将铈盐溶于水中,加氢氧化钠搅拌0.5~2h,100~200℃进行水热反应12~24h,得到的沉淀产物经去离子水洗涤和无水乙醇洗涤,60~100℃烘箱中干燥10~15h,在空气

气氛下马弗炉中500~600℃焙烧2~5h,得到CeO<sub>2</sub>载体;

[0031] 2) 将步骤1) 制得的CeO<sub>2</sub>载体加入无机酸中搅拌0.5~2h至均匀,60~120℃烘箱中干燥后,在空气气氛下马弗炉中400~600℃焙烧2~5h,得到酸改性的铈基催化剂。

[0032] 本发明的目的之三还在于提供一种如上所述的酸改性的铈基催化剂的用途,将所述酸改性的铈基催化剂用于NH<sub>3</sub>-SCR过程催化净化NO<sub>x</sub>。

[0033] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:本发明的酸改性的铈基催化剂在230~440℃的温度范围内具有接近100%的NO<sub>x</sub>净化效率,操作温度窗口宽。

## 具体实施方式

[0034] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0035] 实施例1

[0036] 本实施例的酸改性的铈基催化剂,由CeO<sub>2</sub>为载体以及负载在该载体上的无机酸组成,无机酸为硫酸,以CeO<sub>2</sub>载体的质量为100%计,硫酸的质量为20%。

[0037] 所述铈基催化剂的制备方法包括如下步骤:

[0038] 1) 将硝酸铈溶于水中,加氢氧化钠搅拌1h,其中,硝酸铈与氢氧化钠的质量比为1:5,120℃进行水热反应12h,得到的沉淀产物经去离子水洗涤和无水乙醇洗涤,60℃烘箱中干燥,在空气气氛下马弗炉中550℃焙烧4h,得到CeO<sub>2</sub>载体;

[0039] 2) 将步骤1) 制得的CeO<sub>2</sub>载体加入硫酸中搅拌均匀,60℃烘箱中干燥后,在空气气氛下马弗炉中500℃焙烧4h,得到酸改性的铈基催化剂。

[0040] 实施例2

[0041] 本实施例与实施例1的不同之处在于,所述的无机酸为磷酸,其余与实施例1相同。

[0042] 实施例3

[0043] 本实施例的酸改性的铈基催化剂,由CeO<sub>2</sub>为载体以及负载在该载体上的无机酸组成,无机酸为硫酸,以CeO<sub>2</sub>载体的质量为100%计,硫酸的质量为10%。

[0044] 所述铈基催化剂的制备方法包括如下步骤:

[0045] 1) 将硝酸铈溶于水中,加氢氧化钠搅拌0.5h,其中,硝酸铈与氢氧化钠的质量比为1:5,100℃进行水热反应12h,得到的沉淀产物经去离子水洗涤和无水乙醇洗涤,60℃烘箱中干燥10h,在空气气氛下马弗炉中500℃焙烧4h,得到CeO<sub>2</sub>载体;

[0046] 2) 将步骤1) 制得的CeO<sub>2</sub>载体加入硫酸中搅拌均匀,60℃烘箱中干燥10h后,在空气气氛下马弗炉中400℃焙烧2h,得到酸改性的铈基催化剂。

[0047] 实施例4

[0048] 本实施例的酸改性的铈基催化剂,由CeO<sub>2</sub>为载体以及负载在该载体上的无机酸组成,无机酸为磷酸,以CeO<sub>2</sub>载体的质量为100%计,硫酸的质量为30%。

[0049] 所述铈基催化剂的制备方法包括如下步骤:

[0050] 1) 将硝酸铈溶于水中,加氢氧化钠搅拌2h,其中,硝酸铈与氢氧化钠的质量比为1:20,200℃进行水热反应24h,得到的沉淀产物经去离子水洗涤和无水乙醇洗涤,100℃烘箱中干燥15h,在空气气氛下马弗炉中600℃焙烧5h,得到CeO<sub>2</sub>载体;

[0051] 2) 将步骤1) 制得的CeO<sub>2</sub>载体加入硫酸中搅拌均匀,120℃烘箱中干燥15h后,在空气气氛下马弗炉中600℃焙烧5h,得到酸改性的铈基催化剂。

[0052] 对比例

[0053] 采用水热合成法制备CeO<sub>2</sub>,将硝酸铈溶于水中,加氢氧化钠搅拌1h,其中,硝酸铈与氢氧化钠的质量比为1:5,120℃进行水热反应124h,得到的沉淀产物经去离子水洗涤和无水乙醇洗涤,60℃烘箱中干燥,在空气气氛下马弗炉中550℃焙烧4h,得到CeO<sub>2</sub>。

[0054] 取实施例1-2与对比例制得的催化剂0.6mL,40-60目,放入催化剂活性评价装置,活性评价在固定床反应器中进行。模拟烟气组成为(500ppm NH<sub>3</sub>,500ppm NO,5%O<sub>2</sub>),N<sub>2</sub>为平衡气,总流量为500mL/min,反应空速为50000h<sup>-1</sup>。测试结果如表1所示。

[0055] 表1

实施例	不同温度下的NO <sub>x</sub> 转化率(%)						
	160(°C)	185(°C)	210(°C)	260(°C)	340(°C)	410(°C)	440(°C)
[0056] 实施例 1	14	30	61	100	100	100	97
实施例 2	4	9	22	76	97	98	97
对比例	25	33	41	54	64	12	9

[0057] 由表1数据可以看出,相对于对比例未经酸改性的铈基催化剂,本发明的酸改性的铈基催化剂在230~440℃的温度范围内具有接近100%的NO<sub>x</sub>净化效率,N<sub>2</sub>选择性高,操作温度窗口宽。本发明的酸改性的铈基催化剂的制备方法简单,制得的铈基催化剂可用于NH<sub>3</sub>-SCR过程催化净化NO<sub>x</sub>。

[0058] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程,但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程,即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。