



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111821996 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 29

(21) 申请号 201910314253.9

CN 103379957 A, 2013.10.30

(22) 申请日 2019.04.18

CN 107810166 A, 2018.03.16

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 106000414 A, 2016.10.12

申请公布号 CN 111821996 A

CN 108554419 A, 2018.09.21

CN 105107518 A, 2015.12.02

(43) 申请公布日 2020.10.27

Guoliang Li et al..Exploration of

(73) 专利权人 清华大学

reaction mechanism between acid gases and elemental mercury on the CeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst via in situ DRIFTS.《Fuel》.2018, 第239卷第162-172页.

地址 100084 北京市海淀区清华园北京

100084-82信箱

(72) 发明人 王书肖 李国良 吴清茹 游小清

邵森

Sukanya Pisduangdaw et

al..Characteristics and catalytic

properties of Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles

synthesized by one-step flame spray

pyrolysis in the dehydrogenation of

propane.《Applied Catalysis A: General》

.2009, 第370卷第1-6页.

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限

公司 11002

专利代理师 王文君 陈征

Hailong Li et al..CuO-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

catalyst for simultaneous NO reduction

and Hg<sup>0</sup> oxidation at low temperatures.

《Catalysis Science & Technology》.2015, 第5

卷(第12期), 第5129-5138页.

(51) Int. Cl.

B01J 23/888 (2006.01)

B01J 23/30 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/64 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107790152 A, 2018.03.13

审查员 郑夏蓉

权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

高效抗水热和抗硫性能的脱汞催化剂及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明涉及一种新型催化剂,具体涉及一种高效抗水热和抗硫性能的脱汞催化剂及其制备方法与应用。本发明所述脱汞催化剂是以CH<sub>4</sub>作为燃料与空气混合形成预混合气体,采用火焰合成的方式将有机试剂雾化燃烧制备而成的。该催化剂在N<sub>2</sub>+6%O<sub>2</sub>烟气组分下,催化剂氧化效率保持在90%以上;尤其在200-400℃温度区间,催化剂氧化效率接近100%。100ppmSO<sub>2</sub>添加对催化剂脱效率的抑制影响低于8%,水蒸气对催化剂汞氧化效率抑制作用低于5%,SO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O对催化剂

的汞氧化效率抑制作用低于13%;催化剂脱硝效率保持在75.3%-92.6%,说明催化剂具有较好的抗硫抗水性。

1. 一种高效脱汞催化剂的制备方法,其特征在于,包括:将催化剂前驱物通高压空气使其形成粒径200-500nm的气溶胶,然后进入火焰加热,燃烧,蒸发,溶质析出,团聚形成催化剂;

将所述催化剂前驱物事先制成溶液的形式再通高压空气形成气溶胶,所用溶剂为四氢呋喃;

所述前驱物包括二(乙酰丙酮基)钛酸二异丙酯,还包括铈源,以及钨源、铜源中的一种或两种;其中,所述铈源为异辛酸铈或2-乙基己酸铈,所述钨源为六羰基钨,所述铜源为2-乙基己酸铜;

所用燃气为 $\text{CH}_4$ 与空气混合形成的预混合气体,其中 $\text{CH}_4$ 与空气的体积比为(7-9):(90-100);

所述预混合气体的流量为 $15-25\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ;

所用火焰温度稳定在 $1600^\circ\text{C}$ 。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述燃气中 $\text{CH}_4$ 与空气的体积比为8:100。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述预混合气体的流量为 $20\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,包括:将催化剂前驱物用四氢呋喃制成溶液后,通高压空气在雾化器中形成粒径200-500nm的气溶胶,然后进入火焰加热,燃烧,蒸发,溶质析出,团聚形成高效催化剂;前驱物雾化空气流量保持在 $2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ;

所用燃气为 $\text{CH}_4$ 与空气按体积比8:100混合形成的预混合气体,其流量为 $20\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,所用火焰温度稳定在 $1600^\circ\text{C}$ 。

5. 权利要求1-4任一项所述方法制备的高效脱汞催化剂。

6. 根据权利要求5所述的催化剂,其特征在于,任选为以下一种:

1)  $\text{CeO}_2-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ,其中Ce元素的摩尔含量为1-10%;W元素的摩尔含量为5-10%;

2)  $\text{CuO}-\text{CeO}_2-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ,其中Cu元素的摩尔含量为1-15%;Ce元素的摩尔含量为1-15%;W元素的摩尔含量为5-10%。

7. 根据权利要求6所述的催化剂,其特征在于,任选为以下一种:

1)  $\text{CeO}_2-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ,其中Ce元素的摩尔含量为5%或10%;W元素的摩尔含量为9%;

2)  $\text{CuO}-\text{CeO}_2-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ,其中Cu元素的摩尔含量为5%或10%;Ce元素的摩尔含量为5%或10%;W元素的摩尔含量为9%。

8. 权利要求5-7任一项所述催化剂在催化氧化 $\text{Hg}^0$ 中的应用。

9. 根据权利要求8所述的应用,其特征在于,应用于燃煤烟气中 $\text{Hg}^0$ 的催化氧化。

## 高效抗水热和抗硫性能的脱汞催化剂及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型催化剂,具体涉及一种具有良好抗水热性和抗硫性能的脱汞催化剂及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 汞,俗称水银,是一种常温下可以以气态和液态形式存在重金属。汞可以长距离迁移性和生物富集性,并在自然界中能转化为剧毒的甲基汞,对环境和人体健康具有极大的危害。为了在全球范围内效遏制汞的使用、释放和排放,减少汞对环境和人类健康造成的损害,国际社会于2013年就具有法律约束力的汞文书达成一致,并生成《关于汞的水俣公约》,该公约于2017年8月16日生效,其中燃煤行业为公约的重点管控源。因此,研究燃煤行业的烟气脱汞具有重要意义。汞在燃煤烟气中主要存在三种形态:气态元素汞( $\text{Hg}^0$ )、气态活性汞( $\text{Hg}^{2+}$ )和颗粒态汞( $\text{Hg}_p$ )。其中 $\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Hg}_p$ 可以分别燃煤行业的湿法脱硫和除尘设备去除,但是 $\text{Hg}^0$ 不易溶于水而难于被污控措施去除。在燃煤烟气中, $\text{Hg}^0$ 大约占到了总汞( $\text{Hg}^T$ )的20%左右,而在褐煤等低品位煤炭烟气中, $\text{Hg}^0$ 含量可以占到总汞排放的80%以上(Guo X, et al. Energy&Fuels, 2007, 21 (2): 898-902)。因此, $\text{Hg}^0$ 的去除是解决燃煤烟气汞污染排放的重要内容。因此,燃煤行业烟气脱汞的关键在于将 $\text{Hg}^0$ 转化 $\text{Hg}^{2+}$ ,被后面面的湿法脱硫设备协同脱除。所以制备高效 $\text{Hg}^0$ 催化剂是有效控制烟气汞排放的主要问题。

[0003] 调研国内外文献发现,水热性差和抗硫性能低是目前 $\text{Hg}^0$ 氧化催化剂面临的主要问题。由于传统催化剂的制备方式为焙烧,通常焙烧温度不高于 $500^\circ\text{C}$ ,因此该类催化剂在温度高于 $500^\circ\text{C}$ 时,催化剂结构出现明显的崩塌造成催化剂活性降低。由于燃料成分不同以及热能需求的波动,烟气温度可能出现较大的变化,因此要求催化剂具有较宽的反应温度窗口和较好的抗水热性能。对于反应温度窗口研究已经比较全面,但是对催化剂的抗水热性能的研究相对比较少。 $\text{SO}_2$ 与汞具有相似的吸附氧化位点,所以汞氧化催化剂普遍表现为抗硫性较差。采用适当的掺杂试剂改善催化剂汞氧化效率和抗硫性,提高催化剂表面活性氧含量,改善催化剂表面酸碱性,从而提高催化剂的抗硫性。因此,制备一种具有良好的抗水热性能和抗硫性能的催化剂对汞氧化脱除具有重要意义。

### 发明内容

[0004] 本发明提供一种高效抗水热和抗硫性能脱汞催化剂,该催化采用火焰法合成,其在 $\text{SO}_2$ 存在条件下表现出优异的零价汞氧化能力,也具有良好的脱硝效率性能。

[0005] 具体地说,本发明所述脱汞催化剂是以 $\text{CH}_4$ 作为燃料与空气混合形成预混合气体,采用火焰合成的方式将有机试剂雾化燃烧制备而成的。

[0006] 本发明首先提供一种高效脱汞催化剂的制备方法,包括:将催化剂前驱物通高压空气使其形成粒径200-500nm的气溶胶,然后进入火焰加热,燃烧,蒸发,溶质析出,团聚形成催化剂。

[0007] 进一步地,所用燃气为 $\text{CH}_4$ 与空气混合形成的预混合气体,其中 $\text{CH}_4$ 与空气的体积比

优选为(7-9):(90-100),更优选为8:100。

[0008] 该预混合气体采用略高于 $\text{CH}_4$ 的空燃比,能够保证 $\text{CH}_4$ 燃烧充分,防止燃烧火焰中炭黑形成阻塞催化剂孔结构。

[0009] 进一步地,所述预混合气体的流量为 $15-25\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,优选为 $20\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

[0010] 进一步地,所用火焰温度稳定在 $1600^\circ\text{C}$ 附近。

[0011] 进一步地,所述前驱物包括二(乙酰丙酮基)钛酸二异丙酯,还包括铈源、钨源、铜源中的任一种、任两种或任三种;其中,所述铈源为异辛酸铈或2-乙基己酸铈,所述钨源为六羰基钨,所述铜源为2-乙基己酸铜。

[0012] 为更好地形成气溶胶,可将所述催化剂前驱物事先制成溶液的形式再通高压空气形成气溶胶,所用溶剂优选为四氢呋喃。

[0013] 可将催化剂前驱物通高压空气在雾化器中形成气溶胶。

[0014] 可以根据目标催化剂中元素比例调节所述前驱物的组分比例。

[0015] 具体地,上述高效抗水热和抗硫性能脱汞催化剂的制备方法包括:

[0016] 将催化剂前驱物用四氢呋喃制成溶液后,通高压空气在雾化器中形成粒径 $200-500\text{nm}$ 的气溶胶,然后进入火焰加热,燃烧,蒸发,溶质析出,团聚形成高效催化剂;前驱物雾化空气流量保持在 $2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ;

[0017] 所用燃气为 $\text{CH}_4$ 与空气按体积比8:100混合形成的预混合气体,其流量为 $20\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,所用火焰温度稳定在 $1600^\circ\text{C}$ 附近。

[0018] 具体地,在火焰合成的催化剂在热泳力的作用下吸附在滞止板(1mm铝板)上。滞止板下面具有水冷装置,保证滞止板温度在 $50^\circ\text{C}$ 以下,使收集的催化剂迅速冷却下来。反应结束后,将滞止板上的催化剂收集起来,可用于汞氧化实验。

[0019] 本发明还包括上述方法制备的高效抗水热和抗硫性能脱汞催化剂。

[0020] 在本发明一些优选的实施方式中,所制备的脱汞催化剂分别如下:

[0021] 1)  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ,其中Ce元素的摩尔含量为1-15%,更优选为5%;

[0022] 2)  $\text{CeO}_2-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ,其中Ce元素的摩尔含量为1-10%,更优选为5%或10%;W元素的摩尔含量为5-10%,更优选为9%;

[0023] 3)  $\text{CuO}-\text{CeO}_2-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ,其中Cu元素的摩尔含量为1-15%,更优选为5%或10%;Ce元素的摩尔含量为1-15%,更优选为5%或10%;W元素的摩尔含量为5-10%,更优选为9%。

[0024] 在本发明一些实施例中,催化剂的各种前驱物根据目标催化剂元素比例进行混合调节,前驱物配比和形成催化剂编号列于表1。

[0025] 表1各种催化剂元素含量

	催化剂名称	催化剂元素含量 (mol%)			
		Ce	Cu	W	Ti
	CeO <sub>2</sub> (5)/TiO <sub>2</sub>	5	-	-	95
[0026]	CeO <sub>2</sub> (5)-WO <sub>3</sub> (9)/TiO <sub>2</sub>	5	-	9	86
	CeO <sub>2</sub> (10)-WO <sub>3</sub> (9)/TiO <sub>2</sub>	10	-	9	81
	CuO(5)-CeO <sub>2</sub> (5)-WO <sub>3</sub> (9)/TiO <sub>2</sub>	5	5	9	81
	CuO(10)-CeO <sub>2</sub> (10)-WO <sub>3</sub> (9)/TiO <sub>2</sub>	10	10	9	71

[0027] 本发明还包括上述催化剂在催化氧化Hg<sup>0</sup>中的应用,尤其适用于燃煤烟气中Hg<sup>0</sup>的催化氧化。

[0028] 在N<sub>2</sub>+6%O<sub>2</sub>烟气组分下,本发明CuO(10)-CeO<sub>2</sub>(10)-WO<sub>3</sub>(9)/TiO<sub>2</sub>催化剂氧化效率保持在90%以上,尤其在200-400℃温度区间,催化剂氧化效率接近100%。100ppmSO<sub>2</sub>添加对催化剂脱效率的抑制影响低于8%,水蒸气对催化剂汞氧化效率抑制作用低于5%,SO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O对催化剂的汞氧化效率抑制作用低于13%;CuO(10)-CeO<sub>2</sub>(10)-WO<sub>3</sub>(9)/TiO<sub>2</sub>催化剂脱硝效率保持在75.3%-92.6%,说明催化剂具有较好的抗硫抗水性。本发明为抗水热和抗硫性催化剂制备提供了一种简便高效的制备技术。

#### 附图说明

[0029] 图1为催化剂火焰合成系统示意图。

[0030] 图2表示火焰合成各种催化剂汞氧化效率测试结果。

[0031] 图3表示火焰合成CuO(10)-CeO<sub>2</sub>(10)-WO<sub>3</sub>(9)/TiO<sub>2</sub>催化剂抗硫抗水性研究结果。

[0032] 图4表示水热处理对火焰合成与浸渍方法合成催化剂汞氧化性能影响。

[0033] 图5表示CuO(10)-CeO<sub>2</sub>(10)-WO<sub>3</sub>(9)/TiO<sub>2</sub>-F和CuO(5)-CeO<sub>2</sub>(5)-WO<sub>3</sub>(9)/TiO<sub>2</sub>-I催化剂水热处理前后Pyridine-IR测试结果。

#### 具体实施方式

[0034] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。实施例中未注明具体技术或条件者,按照本领域内的文献所描述的技术或条件,或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可通过正规渠道商购买得到的常规产品。

[0035] 以下实施例所用催化剂火焰合成系统如图1所示。

[0036] 实施例1

[0037] 脱汞催化剂,其可表示为CeO<sub>2</sub>(5)-WO<sub>3</sub>(9)/TiO<sub>2</sub>,该催化剂中Ce元素、W元素的摩尔含量分别为5%和9%。该催化剂具有高效的抗水热性能。该催化剂是采用如下方法制备得到的:

[0038] 将催化剂前驱物用四氢呋喃制成溶液后,通高压空气在雾化器中形成粒径200-500nm的气溶胶,然后进入火焰加热,燃烧,蒸发,溶质析出,团聚形成高效催化剂。前驱物雾化空气流量保持在2L·min<sup>-1</sup>。

[0039] 所用燃气为CH<sub>4</sub>与空气按体积比8:100混合形成的预混合气体,其流量为20L·min

<sup>-1</sup>,所用火焰温度稳定在1600℃附近。

[0040] 本实施例所用前驱物为二(乙酰丙酮基)钛酸二异丙酯、异辛酸铈、六羰基钨。前驱物的组分比例以制成上述目标催化剂为准。

[0041] 实施例2

[0042] 脱汞催化剂,其可表示为 $\text{CeO}_2(10) - \text{W}_3(9) / \text{TiO}_2$ ,该催化剂中Ce元素、W元素的摩尔含量分别为10%和9%。该催化剂具有高效的抗水热性能。该催化剂是采用与实施例1基本相同的方法制备得到的。

[0043] 实施例3

[0044] 脱汞催化剂,其可表示为 $\text{CuO}(5) - \text{CeO}_2(5) - \text{W}_3(9) / \text{TiO}_2$ ,该催化剂中Cu元素、Ce元素、W元素的摩尔含量分别为5%、5%和9%。该催化剂具有高效的抗水热性能和抗硫性能。该催化剂是采用与实施例1基本相同的方法制备得到的,其中所用前驱物中还含有铜源2-乙基己酸铜。

[0045] 实施例4

[0046] 脱汞催化剂,其可表示为 $\text{CuO}(10) - \text{CeO}_2(10) - \text{W}_3(9) / \text{TiO}_2$ ,该催化剂中Cu元素、Ce元素、W元素的摩尔含量分别为10%、10%和9%。该催化剂具有高效的抗水热性能和抗硫性能。该催化剂是采用与实施例1基本相同的方法制备得到的,其中所用前驱物中还含有铜源2-乙基己酸铜。

[0047] 实验例1

[0048] 本实验例测试实施例1-4制备的催化剂的汞氧化活性,测试条件: $\text{N}_2 + 6\% \text{O}_2$ ;空速:100000 $\text{h}^{-1}$ ;汞浓度:80.0 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。结果如图2所示。

[0049] 在300-450℃, $\text{CeO}_2(5) - \text{W}_3(9) / \text{TiO}_2$ 催化剂对汞氧化效率保持在81.7%-88.4%,在100-200℃温度区间,该催化剂对汞氧化效率53.7%。当Ce含量提高到10%时, $\text{CeO}_2(10) - \text{W}_3(9) / \text{TiO}_2$ 催化剂汞氧化效率进一步上升,汞氧化效率在300-450℃温度区间增加到85.3%-93.7%,在100-200℃温度区间保持在56.2%-72.6%。可见,火焰合成法产生的催化剂Ce含量在10%时,催化剂具有更高的氧化活性。

[0050] 催化剂 $\text{CuO}(5) - \text{CeO}_2(5) - \text{W}_3(9) / \text{TiO}_2$ 和 $\text{CuO}(10) - \text{CeO}_2(10) - \text{W}_3(9) / \text{TiO}_2$ ,在100-450℃温度区间, $\text{CuO}(5) - \text{CeO}_2(5) - \text{W}_3(9) / \text{TiO}_2$ 催化剂汞氧化效率保持在83.9%-99.2%。尤其是在低温段(100-200℃),催化剂汞氧化效率高达83.9%-96.4%。当Ce元素增加到10%, $\text{CuO}(10) - \text{CeO}_2(10) - \text{W}_3(9) / \text{TiO}_2$ 催化剂氧化效率保持在90%以上。尤其在200-400℃温度区间,催化剂氧化效率接近100%。

[0051] 综上所述,火焰合成的催化剂保持良好的汞氧化效率。尤其是在温度高于400℃时,催化剂依然保持较高的汞氧化性能。这可能是火焰合成催化剂具有耐高温性质,高温对催化剂影响较小。

[0052] 实验例2

[0053] 本实验例测试了实施例4制备的 $\text{CuO}(10) - \text{CeO}_2(10) - \text{W}_3(9) / \text{TiO}_2$ 催化剂抗硫性和抗水性,测试条件: $\text{N}_2 + 6\% \text{O}_2$ ;空速:100000 $\text{h}^{-1}$ ;汞浓度:80.0 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。结果见图3。

[0054]  $\text{SO}_2$ 对催化剂在低温条件下抑制作用比较明显,随着温度的升高, $\text{SO}_2$ 的抑制作用逐渐减少。根据前期研究结果, $\text{SO}_2$ 更容易与CuO反应,保护Ce元素的活性;低温条件有利于催化剂表面形成更多硫酸铜,消耗活性位点,对CuO的活性抑制作用更明显。因此,火焰合成催

化剂高温条件抗硫性要比低温条件更好。当100ppmSO<sub>2</sub>和10%H<sub>2</sub>O添加到模拟烟气中,在低于350℃时,水蒸气的增加相对于单纯添加SO<sub>2</sub>仅仅使CuO(10)-CeO<sub>2</sub>(10)-WO<sub>3</sub>(9)/TiO<sub>2</sub>催化剂汞氧化效率轻微下降。在高于350℃时,水蒸气对催化剂的抑制作用可以忽略不计,表明催化剂具有良好的抗水性能。从结果可以看出,在整个温度窗口中,100ppmSO<sub>2</sub>添加对催化剂脱效率的抑制影响低于8%,水蒸气对催化剂汞氧化效率抑制作用低于5%,SO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O对催化剂的汞氧化效率抑制作用低于13%;CuO(10)-CeO<sub>2</sub>(10)-WO<sub>3</sub>(9)/TiO<sub>2</sub>催化剂脱硝效率保持在75.3%-92.6%,说明催化剂具有较好的抗硫抗水性。

[0055] 实验例3

[0056] 本实验例比较了火焰法和浸渍法合成的四种催化剂在高温处理和水热处理后的汞氧化效率,其中,

[0057] 催化剂A:CuO(10)-CeO<sub>2</sub>(10)-WO<sub>3</sub>(9)/TiO<sub>2</sub>-F;为本发明实施例4制备;

[0058] 催化剂B:CuO(5)-CeO<sub>2</sub>(5)-WO<sub>3</sub>(9)/TiO<sub>2</sub>-I;按常规浸渍法制备;

[0059] 催化剂C:CeO<sub>2</sub>(5)-WO<sub>3</sub>(9)/TiO<sub>2</sub>-F;为本发明实施例1制备;

[0060] 催化剂D:CeO<sub>2</sub>(5)-WO<sub>3</sub>(9)/TiO<sub>2</sub>-I;按常规浸渍法制备。

[0061] 注:关于浸渍法可参考以下文献:

[0062] [1]Li G,Wang S,Wu Q,et al.Exploration of reaction mechanism between acid gases and elemental mercury on the CeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>catalyst via in situ DRIFTS[J],Fuel,2019,239(162-172).

[0063] [2]常化振.锰铈氧化物催化剂低温脱硝剂改进抗硫性能的研究[D].

[0064] 清华大学2012.

[0065] 测试条件:N<sub>2</sub>+6%O<sub>2</sub>;反应温度:350℃;空速:100000h<sup>-1</sup>;汞浓度:80.0μg·m<sup>-3</sup>;水热处理条件:700℃+10%H<sub>2</sub>O。

[0066] 高温处理方法:将各催化剂于700℃N<sub>2</sub>+6%O<sub>2</sub>条件下处理2h。

[0067] 水热处理方法:将各催化剂于700℃N<sub>2</sub>+6%O<sub>2</sub>+10%H<sub>2</sub>O条件下处理2h。

[0068] 实验结果见图4。

[0069] 结果表明,高温和水热处理对催化剂A和C的汞氧化效率抑制作用不明显,汞氧化效率下降不到5%。但是高温和水热处理对浸渍法合成的催化剂B和D活性抑制作用明显。高温处理使浸渍法制备催化剂汞氧化效率下降到80.2%和62.7%,显著抑制了催化剂活性。水热处理使两种催化剂失活更严重,汞氧化效率分别下降到73.4%和43.4%,说明水热处理对浸渍法合成的催化剂B和D的催化结构的破坏更为严重。

[0070] 实验例4

[0071] 本实验例采用吡啶红外吸收(Pyridine-IR)技术研究水热处理前后(实验样品及处理方法同实验例3)金属氧化物表面的酸性。

[0072] 结果见图5,(图5A:80℃;图5B:250℃);其中,

[0073] a:CuO(10)-CeO<sub>2</sub>(10)-WO<sub>3</sub>(9)/TiO<sub>2</sub>-F水热处理前;

[0074] b:CuO(10)-CeO<sub>2</sub>(10)-WO<sub>3</sub>(9)/TiO<sub>2</sub>-F水热处理后;

[0075] c:CuO(5)-CeO<sub>2</sub>(5)-WO<sub>3</sub>(9)/TiO<sub>2</sub>-I水热处理前;

[0076] d:CuO(5)-CeO<sub>2</sub>(5)-WO<sub>3</sub>(9)/TiO<sub>2</sub>-I水热处理后。

[0077] 水热处理前后4种催化剂样品的Pyridine-IR图谱均在1450cm<sup>-1</sup>出现一个较强的L

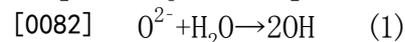
酸位点吸收峰,都存在代表B酸位点的 $1490\text{cm}^{-1}$ 吡啶吸收特征峰。每个样品在 $1570\text{-}1610\text{cm}^{-1}$ 都有两个代表吡啶吸附在催化剂表面的特征峰( $1576\text{cm}^{-1}$ 和 $1610\text{cm}^{-1}$ ),分别吸附在 $\text{CeO}_2$ 和 $\text{CuO}$ 。从图5A中可以看出, $\text{CuO}(10)\text{-CeO}_2(10)\text{-WO}_3(9)/\text{TiO}_2$ 水热处理前后吸附峰变化不大,表示水热处理没有明显改变催化剂表面出酸性位点和氧化位点,因此火焰合成催化剂水热处理前后汞氧化效率变化不明显。但是浸渍合成催化剂 $\text{CuO}(5)\text{-CeO}_2(5)\text{-WO}_3(9)/\text{TiO}_2$ 水热处理后吡啶吸收谱发生明显的变化。 $1540\text{cm}^{-1}$ 和 $1640\text{cm}^{-1}$ 的特征峰出现说明水热处理使催化剂表面形成大量B酸位点。

[0078] 图5B表明催化剂在 $250^\circ\text{C}$ Pyridine-IR分析结果与 $80^\circ\text{C}$ 测定结果相似,只是吸收峰变小。这可能是因为温度升高是吸附在催化剂表面的吡啶减少。前后测试结果相似说明水热前后四种催化剂表面化学性质比较稳定。我们对 $80^\circ\text{C}$ 和 $250^\circ\text{C}$ 测试结果进行计算催化剂表面酸量,见表1。

[0079] 表1两种合成方法催化剂热处理前后表面酸量变化

催化剂	温度 ( $^\circ\text{C}$ )	B 酸量 ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	L 酸量 ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	总酸量 ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	B/L 比例
a	80	2.34	125.41	127.74	0.019
	250	1.42	100.29	101.71	0.141
b	80	3.25	120.67	123.91	0.027
	250	0.77	103	103.77	0.008
c	80	3.16	105.03	108.18	0.030
	250	1.16	80.91	82.07	0.014
d	80	92.68	107.11	199.79	0.865
	250	57.63	44.54	102.17	1.294

[0081] 火焰合成催化剂C水热处理前后主要以L酸为主,B酸含量很少并且酸量变化不大。该结果表明火焰合成催化剂具有较好的水热稳定性,水热处理前后催化剂表面化学性质不变,因此火焰合成 $\text{CuO}(10)\text{-CeO}_2(10)\text{-WO}_3(9)/\text{TiO}_2$ 水热前后汞氧化效率不变。水热处理后,浸渍合成催化剂 $\text{CuO}(5)\text{-CeO}_2(5)\text{-WO}_3(9)/\text{TiO}_2$ 的酸量和种类发生明显的变化。反应后, $250^\circ\text{C}$ 条件下,B酸量从 $1.16\mu\text{mol}/\text{g}$ 增加到 $57.63\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ,L酸量分别从 $80.91\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 $44.54\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ,说明水热过程催化剂表面的大量L酸转化为B酸。一般认为L酸是 $\text{O}^{2-}$ ,B酸为 $-\text{OH}$ ,L酸转化为B酸可能通过 $\text{O}^{2-}$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 反应形成大量 $-\text{OH}^{[2]}$ 。因为 $\text{O}^{2-}$ 为氧空穴,一般具有吸氧放氧作用,对 $\text{Hg}^0$ 具有良好的氧化作用,但是B酸 $-\text{OH}$ 难以直接氧化 $\text{Hg}^0$ ,因此催化剂 $\text{CuO}(5)\text{-CeO}_2(5)\text{-WO}_3(9)/\text{TiO}_2\text{-I}$ 水热处理后活性下降。水热处理抑制催化剂活性机理如下:



[0083] 综上分析,浸渍法生成催化剂耐高温性质差,高温处理使催化剂原有的活性结构塌陷,氧空穴数量下降;同时,水蒸气可以使催化剂表面L酸位点转化为B酸位点,失去对 $\text{Hg}^0$ 的氧化能力和吸氧放氧能力,造成催化剂活性显著降低。火焰合成催化剂是在高温( $1600$

℃) 含水件下,通过前驱物热解、析出,反应结合,最后聚集起来形成催化剂活性组分相互掺杂的活性结构。700℃水热处理并不能改变催化剂的活性结构,因此火焰合成催化剂依然可以保持良好的催化效果。

[0084] 综上,火焰合成的催化剂具有良好 $Hg^0$ 氧化性能,在100-450℃温度区间,催化剂 $CuO(10) - CeO_2(10) - WO_3(9) / TiO_2$ 汞氧化效率保持在87.2%-99.7%。尤其是在温度高于400℃时,催化剂依然保持较高的汞氧化性能,这是因为火焰合成催化剂具有耐高温性质。相对于浸渍法生成的催化剂,火焰合成 $CuO(10) - CeO_2(10) - WO_3(9) / TiO_2$ -火焰具有良好的耐高温和抗水热性能,700℃水热处理不能改变催化剂的活性结构、表面酸位点和表面L酸位点和B酸位点的含量,保证催化剂对 $Hg^0$ 良好的催化效果。

[0085] 虽然,上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。

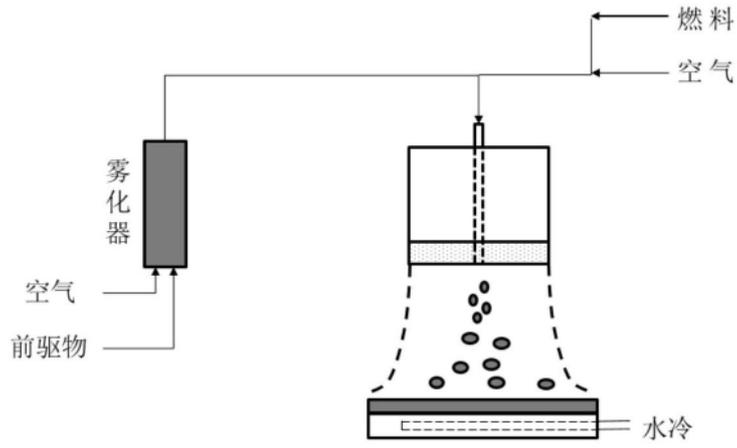


图1

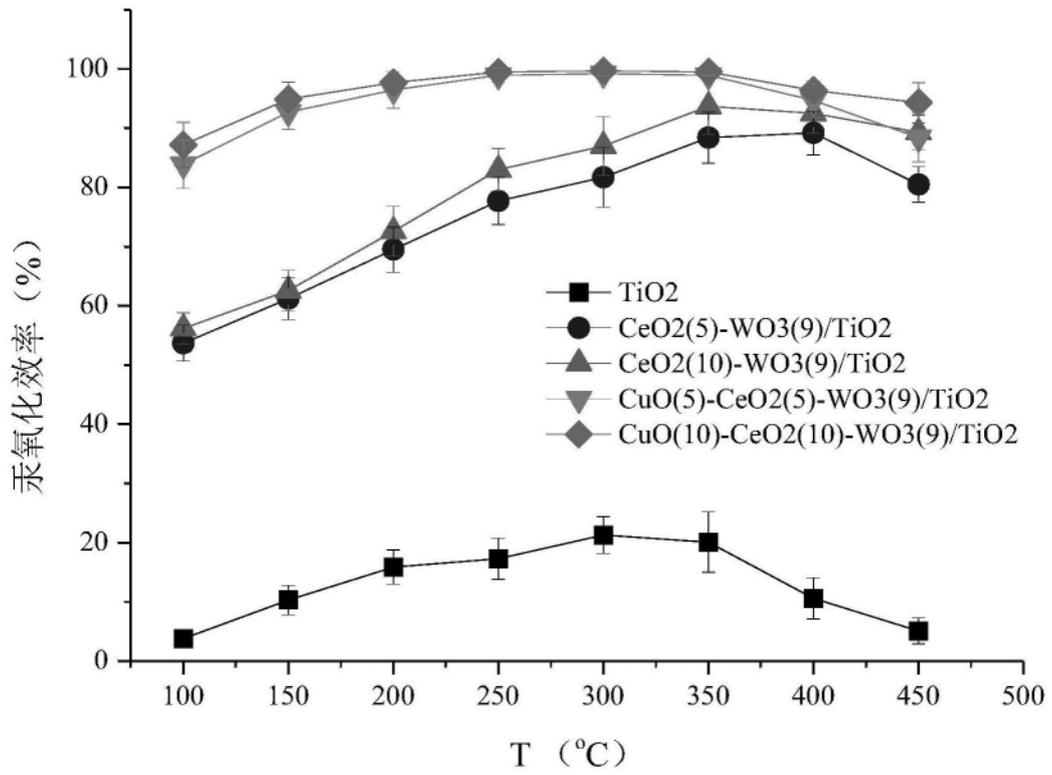


图2

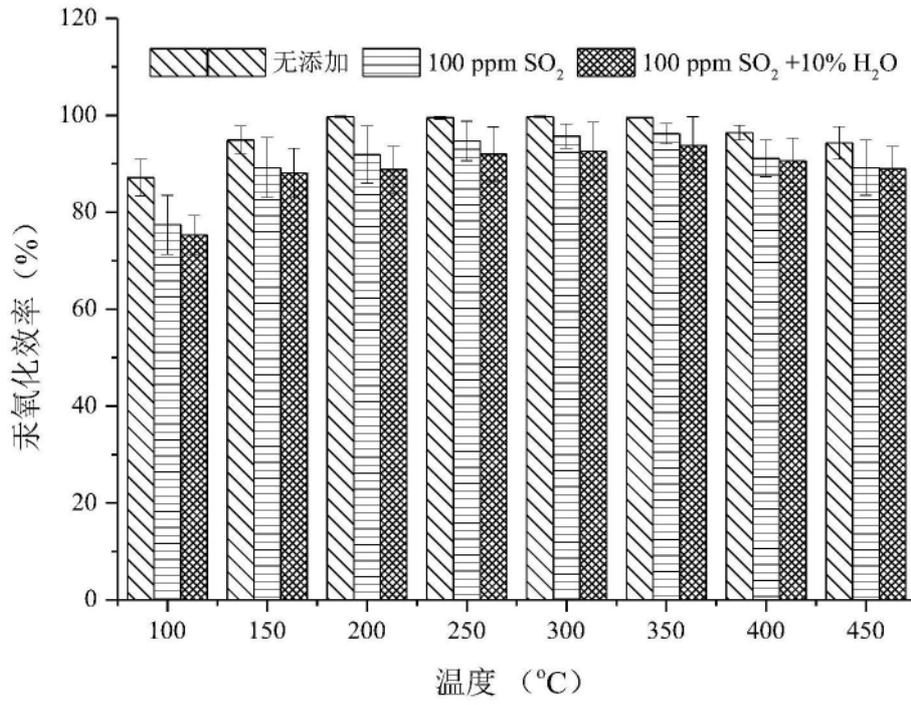


图3

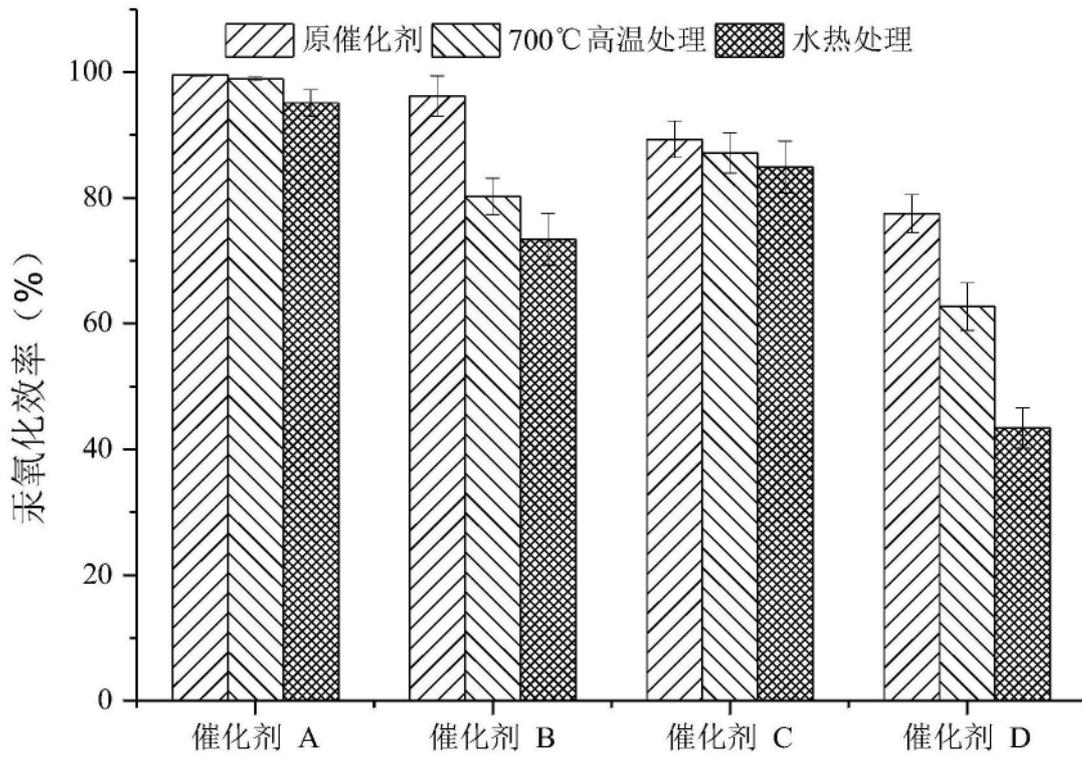


图4

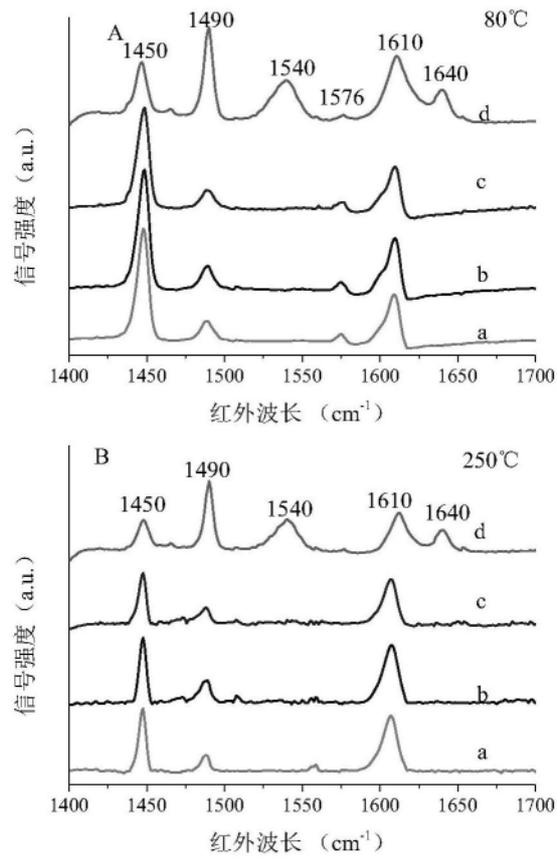


图5