



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107185555 B

(45)授权公告日 2020.04.21

(21)申请号 201710506144.8

B01D 53/86(2006.01)

(22)申请日 2017.06.28

B01D 53/56(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107185555 A

(56)对比文件

CN 105536805 A, 2016.05.04,

CN 103007919 A, 2013.04.03,

CN 103464165 A, 2013.12.25,

(43)申请公布日 2017.09.22

(73)专利权人 南京理工大学

地址 210094 江苏省南京市孝陵卫200号

审查员 施露

(72)发明人 曲虹霞 叶盛

(74)专利代理机构 南京理工大学专利中心

32203

代理人 刘海霞

(51) Int. Cl.

B01J 27/04(2006.01)

B01J 37/03(2006.01)

B01J 37/08(2006.01)

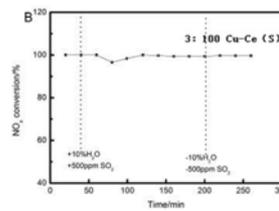
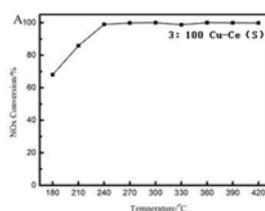
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种铜掺杂的硫化铈基纳米晶脱硝催化剂的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种铜掺杂的硫化铈基纳米晶脱硝催化剂的制备方法。所述方法首先是在水浴条件下,将聚苯乙烯球超声分散液加入到70~80℃的水中,按Cu和Ce的摩尔比为3~15:100,搅拌加入硝酸铈和硫酸铜的混合溶液,混合均匀后加入乌洛托品溶液,搅拌反应完全,反应结束后冷却,水洗,乙醇洗,烘干,研磨成粉末,以3~5℃/min的升温速度,将粉末置于500~600℃下煅烧,得到铜掺杂的硫化铈基纳米晶脱硝催化剂。本发明中,Cu的掺杂和硫酸盐的引入提高了催化剂NH₃-SCR反应活性和抗水抗硫性能,制备出的Cu-Ce(S)脱硝催化剂不仅具有优异的脱硝能力,还具有优异的抗水硫能力,受水汽和SO₂的影响很小,在水硫条件下活性可达到95%以上。



1. 一种铜掺杂的硫化铈基纳米晶脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
水浴条件下,将聚苯乙烯球超声分散液加入到70~80℃的水中,按Cu和Ce的摩尔比为3~15:100,边搅拌边加入硝酸铈和硫酸铜的混合溶液,搅拌混合均匀,加入乌洛托品溶液,搅拌反应完全,冷却至室温,离心进行水洗和乙醇洗,干燥,研磨,以3~5℃/min的升温速度,将粉末置于500~600℃下煅烧,煅烧结束后,得到铜掺杂的硫化铈基纳米晶脱硝催化剂。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的Cu和Ce的摩尔比为5~10:100。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的煅烧温度为550℃,煅烧时间为4h。

一种铜掺杂的硫化铈基纳米晶脱硝催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂制备领域,涉及一种铜掺杂的硫化铈基纳米晶脱硝催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 选择性催化还原(SCR)技术是指在催化剂存在下向烟气中喷入还原剂,使其选择性地与 NO_x 反应生成无毒无污染的 N_2 和 H_2O 。 CeO_2 因其价格低且相对无毒,在SCR技术中被广泛应用。 CeO_2 最重要的性质是作为储氧源,在氧化和还原条件下,通过氧化态Ce(IV)和Ce(III)的改变达到储存和释放氧气的目的。铈基化合物表面的Ce(IV)/Ce(III)具有氧化还原活性,能够促进 NH_3 与 NO_x 进行SCR反应,完成氧化还原循环过程,实现 NH_3 快速活化还原 NO_x 的过程,并表现出较高的 N_2 选择性。

[0003] Yang等探讨了以 SO_2 处理为硫酸化的方法对 CeO_2 催化剂脱硝性能的影响。通过硫酸化处理,催化剂表面生成大量Brönsted酸位,促进催化剂对 NH_3 的吸附作用。 NH_3 -SCR反应在硫酸化 CeO_2 催化剂上快速进行, NO_x 转化率和 N_2 选择性保持在较高水平(Yang S, et al. Novel effect of SO_2 on the SCR reaction over CeO_2 : Mechanism and significance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 136-137: 19-28.)。Wu等通过溶胶-凝胶法合成了铜改进的氧化铈-氧化钛(CuCeTi)催化剂。 CuO 和 CeO_2 的协同作用提高了活性组分的分散性和表面氧的含量,进而增强了低温SCR活性。当温度高于 200°C , CuCeTi 催化剂的 NO 转化率超过90%(Xu W, et al. Selective catalytic reduction of NO by NH_3 over a Ce/TiO_2 catalyst[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(6): 1453-1457.)。虽然该催化剂具有优异的SCR活性,但在水汽和 SO_2 同时存在的条件下SCR活性下降到原有活性的80%。

[0004] NH_3 -SCR催化剂的工业化应用不仅需要满足 NO_x 脱除率,也要具备抵抗烟气中复杂成分(如水汽, SO_2 等)中毒的能力,并需要保持较长时间的催化剂使用寿命。烟气中的水和二氧化硫对催化剂会产生毒化影响。水在烟气中以水蒸气的形式出现,凝结在催化剂表面的水蒸气,不仅会加剧K、Na等碱金属可溶性盐对催化剂的毒化,而且在温度增加的时候,会汽化膨胀,损害催化剂细微结构,导致催化剂的破裂。脱硝活性下降的主要原因是水蒸气与 NO 和 NH_3 在催化剂表面而发生竞争物理吸附。然而水蒸气对催化剂的抑制作用是可逆的,当水汽消失时,催化剂的活性又会恢复如初。因此,如何制备出一种既具有优异 NH_3 -SCR活性且具有良好抗水硫能力的脱硝催化剂是迫切需求的。

发明内容

[0005] 为解决现有的铈基脱硝催化剂存在的抗水和抗硫中存在的不足,本发明提供了一种具有同时抗水和抗硫性能,且具有高效催化活性的铜掺杂的硫化铈基纳米晶脱硝催化剂的制备方法。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种铜掺杂的硫化铈基纳米晶脱硝催化剂的制备方法,首先通过硬模板的方法制备铈基纳米晶脱硝催化剂,再以乌洛托品作为沉淀剂,制备Cu和Ce摩尔比为3~15:100的烟气脱硝催化剂,包括如下步骤:

[0008] 水浴条件下,将聚苯乙烯球超声分散液加入到70~80℃的水中,按Cu和Ce的摩尔比为3~15:100,边搅拌边加入硝酸铈和硫酸铜的混合溶液,搅拌混合均匀,加入乌洛托品溶液,搅拌反应完全,冷却至室温,离心进行水洗和乙醇洗,干燥,研磨,以3~5℃/min的升温速度,将粉末置于500~600℃下煅烧,煅烧结束后,得到铜掺杂的硫化铈基纳米晶脱硝催化剂。

[0009] 所述的Cu和Ce的摩尔比为5~10:100。

[0010] 所述的煅烧温度为550℃,煅烧时间为4h。

[0011] 本发明的Cu-Ce (S) 催化剂,较低的Cu掺杂量具有较高的Ce³⁺比例,在Cu-Ce固溶体Cu²⁺和Ce³⁺使得电荷分布失衡,增强了催化剂的Lewis酸性,增强催化剂对NH₃的配位能力。化学吸附氧的比例随着Cu掺杂量的增加而增加,由于Cu²⁺掺杂进CeO₂晶格中,Cu-Ce固溶体晶体中的电荷失衡,进而产生氧空位。而氧空位对于催化剂表面的氧气具有强烈的吸附和活化作用,使得化学吸附氧的比例增加。Cu-Ce (S) 催化剂中的SO₄²⁻增强了催化剂的Brønsted酸性,使得NH₃在低温下更容易被吸附和活化,从而增加其低温NH₃-SCR活性。

[0012] 与现有技术相比,本发明具有以下优良效果:

[0013] 采用PS球为模板剂,在沉淀过程中以CuSO₄为前驱体进行掺杂、硫化,制备过程简单,提供了较大的比表面积和较多的活性中心,有效提高了催化剂在烟气以及汽车尾气的NO_x选择性催化还原能力。制得的Cu-Ce (S) 催化剂具有高效的催化活性,低温NH₃-SCR活性高且温度窗口宽,同时具有优异的抗水和抗硫性能,在水硫条件下活性可以达到95%以上,在烟气以及汽车尾气的选择性催化还原(SCR)技术领域具有很高的应用前景和实用价值。

附图说明

[0014] 图1为对比例1制备的CeO₂催化剂的(A) NH₃-SCR活性和(B)在300℃下10%水汽和500ppm SO₂共存情况下的NO_x转化率。

[0015] 图2为实施例1制备的Cu和Ce的摩尔比为3:100的Cu-Ce (S) 催化剂的(A) NH₃-SCR活性和(B)在300℃下10%水汽和500ppm SO₂共存情况下的NO_x转化率结果图。

[0016] 图3为实施例2制备的Cu和Ce的摩尔比为5:100的Cu-Ce (S) 催化剂的(A) NH₃-SCR活性和(B)在300℃下10%水汽和500ppm SO₂共存情况下的NO_x转化率结果图。

[0017] 图4为实施例3制备的Cu和Ce的摩尔比为10:100的Cu-Ce (S) 催化剂的(A) NH₃-SCR活性和(B)在300℃下10%水汽和500ppm SO₂共存情况下的NO_x转化率结果图。

[0018] 图5为实施例4制备的Cu和Ce的摩尔比为15:100的Cu-Ce (S) 催化剂的(A) NH₃-SCR活性和(B)在300℃下10%水汽和500ppm SO₂共存情况下的NO_x转化率结果图。

[0019] 图6为对比例2制备的Cu、Fe和Ce摩尔比为5:5:100的Cu-Fe-Ce (S) 催化剂的(A) NH₃-SCR活性和(B)在300℃下10%水汽和500ppm SO₂共存情况下的NO_x转化率结果图。

[0020] 图7为实施例1~4制备的不同Cu/Ce摩尔比的Cu-Ce (S) 催化剂的XRD图。

具体实施方式

- [0021] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详述。
- [0022] 实施例1 制备Cu和Ce的摩尔比为3:100的Cu-Ce (S) 催化剂
- [0023] (1) 取2.00g PS球超声30min使其分散于适量的去离子水中。
- [0024] (2) 六水合硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 4.00g和硫酸铜 (CuSO_4) 0.05g搅拌使其完全溶解。
- [0025] (3) 6.00g 乌洛托品 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) 搅拌溶于50ml去离子水中。
- [0026] (4) 将400ml去离子水用恒温水浴锅加热到75℃,加入PS球溶液。
- [0027] (5) 继续在75℃下恒温搅拌0.5小时后加入硝酸铈和硫酸铜混合溶液。
- [0028] (6) 继续在75℃下恒温搅拌0.5小时使溶剂在溶液中分散均匀,加入乌洛托品溶液(沉淀剂)在75℃下恒温搅拌反应3.0小时。
- [0029] (7) 将反应后的溶液静置冷却至室温,进行离心处理水洗3次,乙醇洗3次,60℃下干燥12小时。待完全干燥后把产物研磨成粉末状,再用马弗炉以3℃/min的速率升温到550℃煅烧4h,最后自然冷却到室温。
- [0030] 实施例2 制备Cu和Ce的摩尔比为5:100的Cu-Ce (S) 催化剂
- [0031] (1) 取2.00g PS球超声30min使其分散于适量的去离子水中。
- [0032] (2) 六水合硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 4.00g和硫酸铜 (CuSO_4) 0.08g搅拌使其完全溶解。
- [0033] (3) 6.00g 乌洛托品 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) 搅拌溶于50ml去离子水中。
- [0034] (4) 将400ml去离子水用恒温水浴锅加热到75℃,加入PS球溶液。
- [0035] (5) 在75℃下恒温搅拌0.5小时后加入硝酸铈和硫酸铜混合溶液。
- [0036] (6) 继续在75℃下恒温搅拌0.5小时使溶剂在溶液中分散均匀,加入乌洛托品溶液(沉淀剂)在75℃下恒温搅拌反应3.0小时。
- [0037] (7) 将反应后的溶液静置冷却至室温,进行离心处理水洗3次,乙醇洗3次,60℃下干燥12小时,待完全干燥后把产物研磨成粉末状,再用马弗炉以3℃/min的速率升温到550℃煅烧4h,最后自然冷却到室温。
- [0038] 实施例3 制备Cu和Ce的摩尔比为10:100的Cu-Ce (S) 催化剂
- [0039] (1) 取2.00g PS球超声30min使其分散于适量的去离子水中。
- [0040] (2) 六水合硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 4.00g和硫酸铜 (CuSO_4) 0.16g搅拌使其完全溶解。
- [0041] (3) 6.00g 乌洛托品 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) 搅拌溶于50ml去离子水中。
- [0042] (4) 将400ml去离子水用恒温水浴锅加热到75℃,加入PS球溶液;
- [0043] (5) 在75℃下恒温搅拌0.5小时后加入硝酸铈和硫酸铜混合溶液。
- [0044] (6) 继续在75℃下恒温搅拌0.5小时使溶剂在溶液中分散均匀,加入乌洛托品溶液(沉淀剂)在75℃下恒温搅拌反应3.0小时。
- [0045] (7) 将反应后的溶液静置冷却至室温,进行离心处理水洗3次,乙醇洗3次,60℃下干燥12小时,待完全干燥后把产物研磨成粉末状,再用马弗炉以3℃/min的速率升温到550℃煅烧4h,最后自然冷却到室温。
- [0046] 实施例4 制备Cu和Ce的摩尔比为15:100的Cu-Ce (S) 催化剂

- [0047] (1) 取2.00g PS球超声30min使其分散于适量的去离子水中。
- [0048] (2) 六水合硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 4.00g和硫酸铜 (CuSO_4) 0.24g搅拌使其完全溶解。
- [0049] (3) 6.00g 乌洛托品 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) 搅拌溶于50ml去离子水中。
- [0050] (4) 将400ml去离子水用恒温水浴锅加热到75℃,加入PS球溶液。
- [0051] (5) 在75℃下恒温搅拌0.5小时后加入硝酸铈、硫酸铜混合溶液。
- [0052] (6) 继续在75℃下恒温搅拌0.5小时使溶剂在溶液中分散均匀,接着往烧杯中加乌洛托品溶液(沉淀剂)在75℃下恒温搅拌反应3.0小时。
- [0053] (7) 将反应后的溶液静置冷却至室温,进行离心处理水洗3次,乙醇洗3次,60℃下干燥12小时,待完全干燥后把产物研磨成粉末状,再用马弗炉以3℃/min的速率升温到550℃煅烧4h,最后自然冷却到室温。
- [0054] 对比例1 制备 CeO_2 催化剂
- [0055] (1) 将PS球2.00g超声均匀分散于50ml去离子水中。
- [0056] (2) 将六水合硝酸铈4.00g搅拌溶于适量水中,称量6.00g 乌洛托品搅拌溶于50ml去离子水中。
- [0057] (3) 将400ml去离子水用恒温水浴锅加热到75℃,加入PS球溶液,在75℃下恒温搅拌0.5小时后加入硝酸铈溶液。
- [0058] (4) 继续在75℃下恒温搅拌0.5小时使溶剂在溶液中分散均匀,接着加入乌洛托品溶液(沉淀剂),在75℃下恒温搅拌反应3.0小时。
- [0059] (5) 将反应后的溶液静置冷却至室温,进行离心处理水洗3次,乙醇洗3次,60℃下干燥12小时。待完全干燥后把产物研磨成粉末状,再用马弗炉以3℃/min的速率升温到550℃煅烧4h,最后自然冷却到室温。
- [0060] 对比例2 制备Cu、Fe和Ce摩尔比为5:5:100的Cu-Fe-Ce(S)催化剂
- [0061] (1) 取2.00g PS球超声30min使其分散于适量的去离子水中。
- [0062] (2) 六水合硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 4.00g硫酸铜 (CuSO_4) 0.24g硫酸亚铁 (FeSO_4) 0.1281g搅拌使其完全溶解。
- [0063] (3) 6.00g 乌洛托品 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) 搅拌溶于50ml去离子水中。
- [0064] (4) 将400ml去离子水用恒温水浴锅加热到75℃,加入PS球溶液。
- [0065] (5) 在75℃下恒温搅拌0.5小时后加入硝酸铈、硫酸铜、硫酸亚铁混合溶液。
- [0066] (6) 继续在75℃下恒温搅拌0.5小时使溶剂在溶液中分散均匀,加入乌洛托品溶液(沉淀剂),在75℃下恒温搅拌反应3.0小时;
- [0067] (7) 将反应后的溶液静置冷却至室温,进行离心处理水洗3次,乙醇洗3次,60℃下干燥12小时,待完全干燥后把产物研磨成粉末状,再用马弗炉以3℃/min的速率升温到550℃煅烧4h,最后自然冷却到室温。
- [0068] 实施例5 Cu-Ce(S)催化剂选择性催化还原 NO_x 生成无毒无污染的 N_2 和 H_2O 的应用
- [0069] 催化剂的活性测试在固定床中进行。测试前将催化剂过50-80目的筛子,测试中使用的催化剂约0.45mL,空速为20,000 h^{-1} 。模拟烟气进口包含1000ppm NO ,1000ppm NH_3 ,5% O_2 ,载气为 N_2 。气体流量由质量流量控制器调节,进口气体总流量为150 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。混合气体接触催化剂前先通过预热器,预热器的温度为150℃。实验测试开始前先使用模拟烟气通入

反应器约1h,使催化剂吸附NO饱和,避免因催化剂的吸附引起NO的减少。反应温度采取程序升温的方式进行控制,每次改变至设定温度后,反应系统均稳定30min后再开始实验。进出口气体中NO,NO₂和NH₃的浓度通过德国Mruvario PLUS烟气分析仪测得。出口气体中N₂O的浓度通过英国仕富梅的SERVOPRO-4900红外在线烟气分析仪检测。

[0070] 对比实施例1~实施例4和对比例1~对比例2的选择性催化还原NO_x测试结果,Cu-Ce(S)催化剂具有比纯CeO₂催化剂和Cu-Fe-Ce(S)催化剂更加优异的性能。其中具有3%Cu掺杂量的Cu-Ce(S)催化剂具有比纯CeO₂催化剂更宽的温度窗口和更好的低温NH₃-SCR活性。3%Cu-Ce(S)催化剂在200℃时活性已达到80%,在240℃时活性就达到99%以上。不同Cu/Ce摩尔比的Cu-Ce(S)催化剂在10%H₂O和500ppm SO₂共同存在情况下均有不错的表现。其NO_x转化率下降的幅度很小,均在20%以内。其中,3%Cu-Ce(S)和15%Cu-Ce(S)催化剂分别只下降了3%和5%。

[0071] 将实施例1~实施例4制备的Cu-Ce(S)催化剂,经X-射线衍射仪扫描,结果见图7,制备的3~10%Cu掺杂量的Cu-Ce(S)催化剂仍具有萤石结构CeO₂典型特征峰,且无单独的CuO氧化物衍射峰出现,说明Cu离子已掺杂进CeO₂的晶格中形成Cu-Ce固溶体。

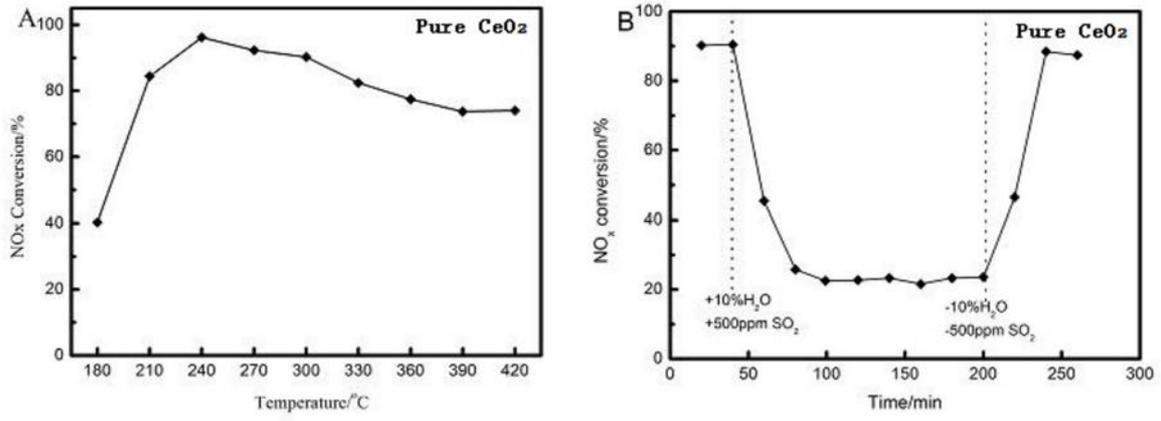


图1

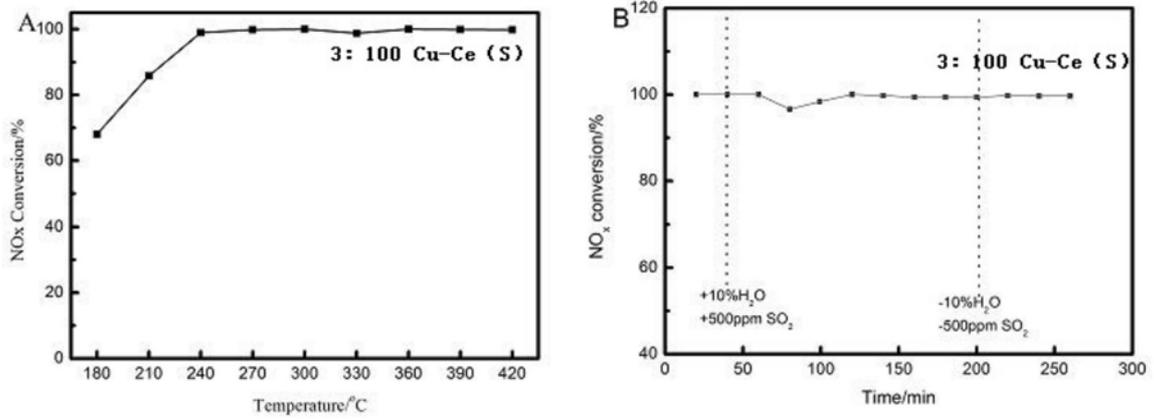


图2

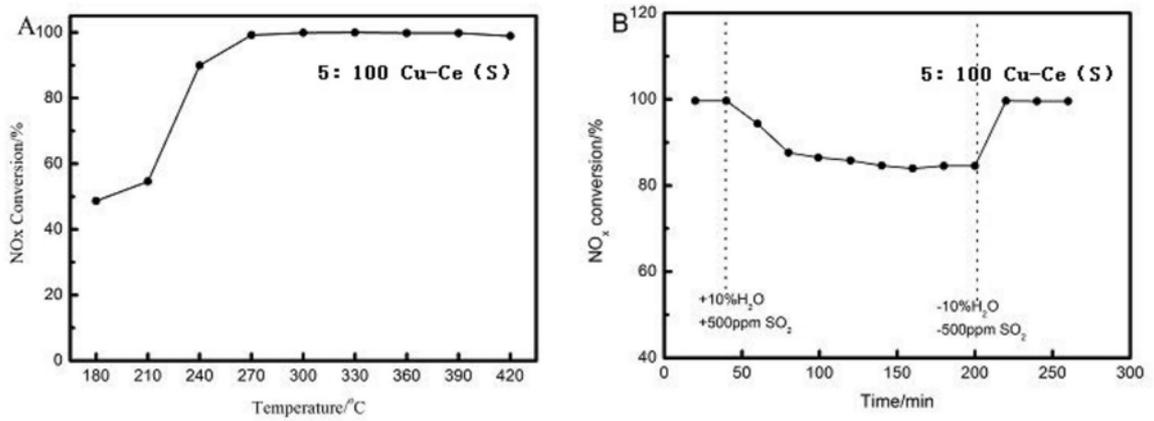


图3

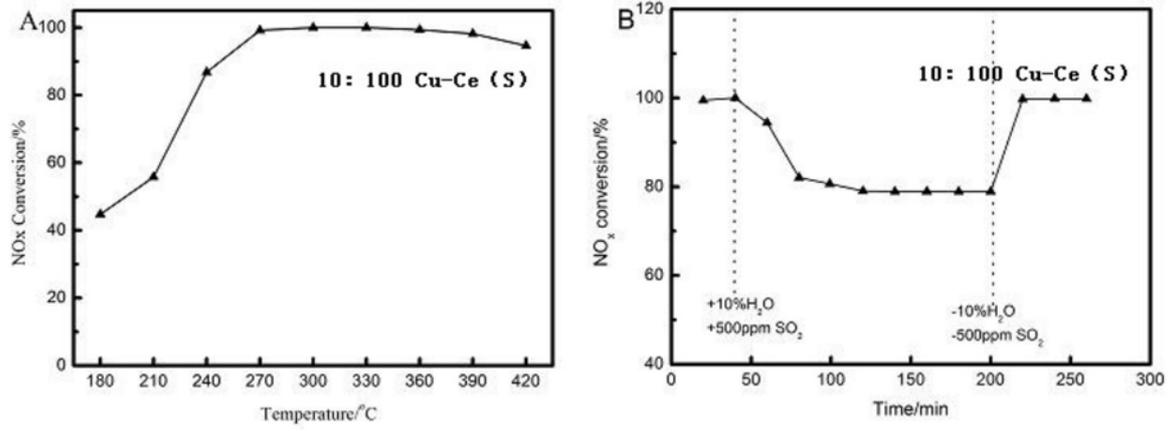


图4

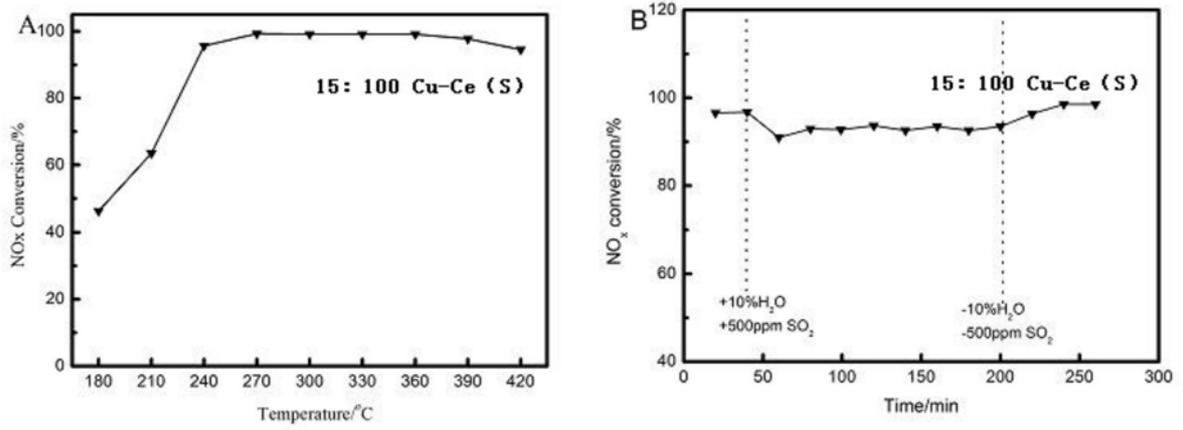


图5

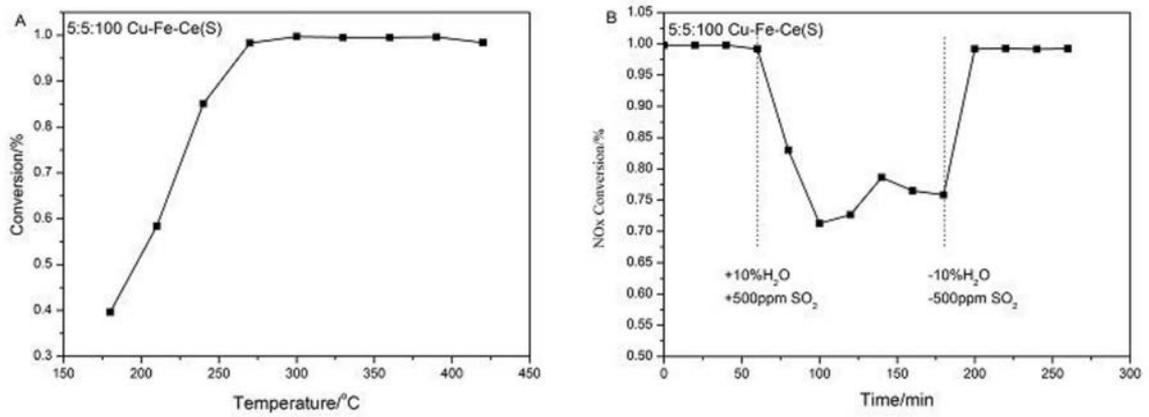


图6

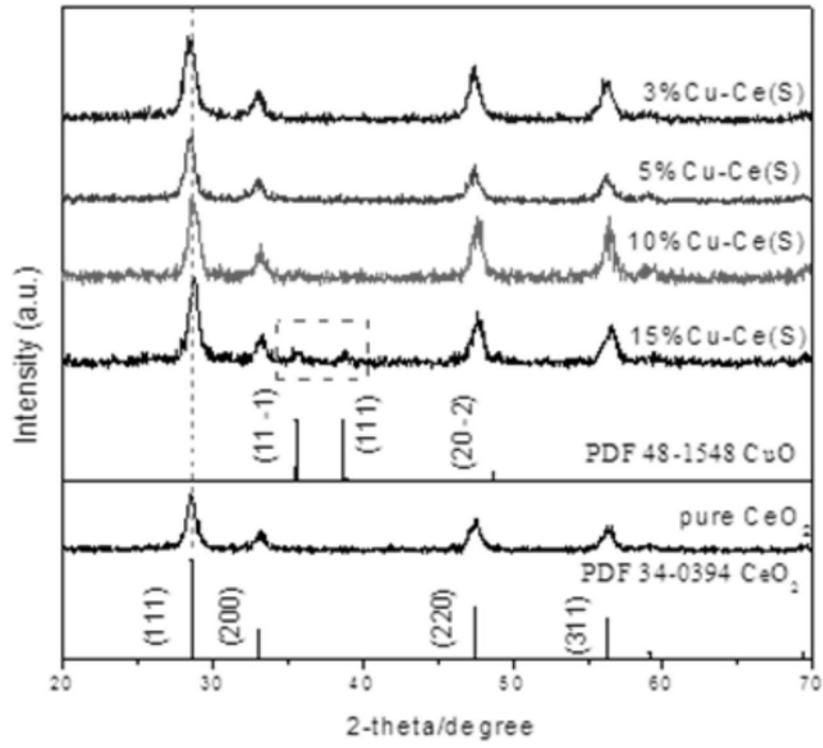


图7