

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910067488.9

[51] Int. Cl.

B01J 27/18 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

[43] 公开日 2010年2月10日

[11] 公开号 CN 101642715A

[22] 申请日 2009.9.3

[21] 申请号 200910067488.9

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 杨向光 李 飞 肖德海 李 静

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

用于选择催化还原氮氧化物的铈的焦磷酸盐
催化剂及制法

[57] 摘要

本发明提供了用于选择催化还原氮氧化物的铈的焦磷酸盐催化剂。所述的催化剂为铈的焦磷酸盐及二氧化钛，其中，铈与焦磷酸根的摩尔比为 1:2 到 2:1，铈的焦磷酸盐与二氧化钛的质量比为 1:3 ~ 1:20。选用普通的稀土元素铈的焦磷酸盐为活性组分，制备原料低廉，使用条件简单。催化剂可在 200-600℃ 较宽的温度范围具有较高的选择还原氮氧化物活性、稳定性，特别是在高温时具有较高的生成 N₂ 选择性。所述的催化剂易于涂覆在蜂窝陶瓷上，有望取代 V 基催化剂成用于烟道气、汽车尾气及柴油机尾气净化。本发明的催化剂催化还原氮氧化物为无害的氮气和水，转化率在 90% 以上，在 350℃ 连续反应 50h 不失活。

1. 用于选择催化还原氮氧化物的铈的焦磷酸盐催化剂，其特征在于，其由含铈的焦磷酸盐及二氧化钛组成，其中，铈与焦磷酸根的摩尔比为 1:2 到 2:1，含铈的焦磷酸盐与二氧化钛的质量比为 1:3 ~ 1:20，二氧化钛为锐钛矿晶型；所述的铈的焦磷酸盐的化学式为 $Ce_4(P_2O_7)_3$ 。

2、如权利要求 1 所述的用于选择催化还原氮氧化物的铈的焦磷酸盐催化剂的制法，其特征在于，其步骤和条件如下：

(1) 铈的焦磷酸盐的制备

称取硝酸亚铈溶于水中，将硝酸亚铈水溶液倒入含有焦磷酸的容器中搅拌，完全溶解后，加入尿素，待尿素全溶后，加热到 95-100°C，将溶液蒸干，再置入 110°C 烘箱干燥 8-12h，最后在 400-600°C 焙烧 4-6 小时，得到含铈的焦磷酸盐，其化学式为 $Ce_4(P_2O_7)_3$ ；

所述的硝酸亚铈：焦磷酸：尿素的 mol 比为 0.1-0.2：0.05-0.4：1；

(2) 铈的焦磷酸盐负载于二氧化钛的催化剂的制备

取硝酸亚铈溶于水中，将硝酸亚铈水溶液倒入含有焦磷酸的容器中，搅拌完全溶解后，加入尿素，待尿素全溶后，加入 TiO_2 ，然后开始加热到 95-100°C，将溶液蒸干，再置入 110°C 烘箱干燥 8-12h，最后在 400-600°C 焙烧 4-6 小时，得到用于选择催化还原氮氧化物的含铈的焦磷酸盐催化剂；所述的硝酸亚铈：焦磷酸：尿素： TiO_2 的质量比为 1.16：0.87：1.20：2-13。

用于选择催化还原氮氧化物的铈的焦磷酸盐催化剂及制法

技术领域

本发明提供了用于选择催化还原氮氧化物的铈的焦磷酸盐催化剂及制法。

背景技术

氮氧化物是化石燃料与空气在高温燃烧时产生的,90%以上的NO来源于矿物燃料(如煤、石油、天然气等)的燃烧过程。由于燃煤烟气、汽车尾气的过度排放,大气中 NO_x ($\text{NO}>90\%$, $\text{NO}_2 <10\%$)浓度已呈上升趋势。NO在阳光作用下,易形成化学烟雾,危害人体的呼吸系统,NO还是破坏大气臭氧层和形成酸雨的前驱气体之一。为了保护环境,世界各国特别是发达国家对 NO_x 排放有严格的限制,排放标准越来越严格。因此需要更加高效的消除 NO_x 催化技术,如何有效地消除 NO_x 技术已成为当今环境保护中的重要课题。在众多 NO_x 净化技术中,以 NH_3 类化合物为还原剂在催化剂的作用下选择性还原 NO_x 成为 N_2 的技术(简称为 $\text{NH}_3\text{-SCR}$)是减少固定源和移动源 NO_x 排放的一项行之有效的技术。目前应用最多的商用催化剂是 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 或 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ 。该催化剂的优点是具有较高的 NO_x 消除活性,而且以 TiO_2 为载体抗 SO_2 中毒性能较好。但是该催化剂在实际应用中存在一些问题:一是使用温度多为 $350\text{-}450^\circ\text{C}$,具

有温度窗口窄的缺点，而且在温度高于 400°C 时由于 NH₃ 的非选择氧化反应的发生，会生成较大量的温室气体 N₂O；二是催化剂体系中的活性组分 V 本身就是一种有毒物质。鉴于上述问题，需要研发新型的非钒体系催化剂。新型催化剂在较宽的温度范围具有较高的 NO_x 消除活性及选择性，且对生态环境没有毒害作用，可用于烟道气或柴油机及贫燃发动机尾气中的 NO_x 的消除。

中国专利 CN1166438C 公开了一种以 NH₃ 为还原剂可以选择还原 NO 生成 N₂ 的催化剂。该催化剂以 ZSM-5 分子筛为载体，负载以质量分数为 0.5-10%的铁和 0.1-15%的钼。该催化剂在 400°C、空速为 60000-80000h⁻¹ 等条件下 NO 的转化率均达到 96%以上。经过 50h 的寿命试验其催化活性没有任何影响。但是该催化剂在低温区域 (<400°C) 活性较差。中国专利 CN2024119884A 公开了一种由共沉淀方法制备的向铁钛复合氧化物添加其他过渡金属氧化物的催化剂。该催化剂在中低温 (150-300 °C) 具有较高的活性和稳定性。但是该催化剂在高温区域 (>350 °C) 活性较差。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是在保证催化剂具有较好的抗硫性能的基础上，克服目前常用的 NH₃-SCR 钒基催化剂体系，如上述参考文献给出的催化剂，存在操作温度窗口窄、高温时 N₂ 生成的选择性低以及对生态环境和人体健康存在潜在的危害等缺陷，本发明提供了用于选择催化还原氮氧化物的铈的焦磷酸盐催化剂。

用于选择催化还原氮氧化物的铈的焦磷酸盐催化剂由含铈的焦磷

酸盐及二氧化钛组成，其中，铈与焦磷酸根的摩尔比为 1:2 到 2:1，含铈的焦磷酸盐与二氧化钛的质量比为 1: 3 ~ 1: 20，二氧化钛为锐钛矿晶型；所述的铈的焦磷酸盐的化学式为 $Ce_4(P_2O_7)_3$ 。

用于选择催化还原氮氧化物的铈的焦磷酸盐催化剂，采用共沉淀方法制备，其步骤和条件如下：

(1) 铈的焦磷酸盐的制备

称取硝酸亚铈溶于水中，将硝酸亚铈水溶液倒入含有焦磷酸的容器中搅拌，完全溶解后，加入尿素，待尿素全溶后，加热到 95-100°C，将溶液蒸干，再置入 110°C 烘箱干燥 8-12h，最后在 400-600°C 焙烧 4-6 小时，得到含铈的焦磷酸盐，其化学式为 $Ce_4(P_2O_7)_3$ ；

所述的硝酸亚铈：焦磷酸：尿素的 mol 比为 0.1-0.2：0.05-0.4：1；

(2) 铈的焦磷酸盐负载于二氧化钛的催化剂的制备

取硝酸亚铈溶于水中，将硝酸亚铈水溶液倒入含有焦磷酸的容器中，搅拌完全溶解后，加入尿素，待尿素全溶后，加入 TiO_2 ，然后开始加热到 95-100°C，将溶液蒸干，再置入 110°C 烘箱干燥 8-12h，最后在 400-600°C 焙烧 4-6 小时，得到用于选择催化还原氮氧化物的含铈的焦磷酸盐催化剂；所述的硝酸亚铈：焦磷酸：尿素： TiO_2 的质量比为 1.16：0.87：1.20：2-13。

将催化剂压片、研磨、筛分取 40-80 目大小颗粒备用。

该催化剂可用于移动源或固定燃烧装置包括各种机动车发动机和燃煤电厂尾气氮氧化物的净化。使用时置于尾气管道中，在催化剂的上游喷入还原剂和尾气混合，其中以 NH_3 计用量与 NO 的比为 1。

有益效果: 本发明的催化剂选用普通的稀土元素铈的焦磷酸盐为活性组分, 制备原料低廉易得, 使用条件简单。本发明的催化剂可在较宽的温度范围 (200-600°C) 具有较高的选择还原氮氧化物活性、选择性、稳定性, 特别是在高温时具有较高的生成 N_2 选择性。本发明的催化剂为含铈的焦磷酸盐及其负载在二氧化钛上的催化剂, 其易于涂覆在蜂窝陶瓷上, 有望取代 V 基催化剂成为可用于燃煤电厂的烟道气、硝酸生产厂的尾气以及柴油机尾气净化技术。本发明的催化剂催化还原氮氧化物为无害的氮气和水。转化率在 90% 以上, 在 350°C 连续反应 50h 不失活。

具体实施方式

实施例 1

称取 0.01mol 硝酸亚铈(4.34g)并将其溶于 250ml 水中。将硝酸亚铈溶液倒入含有 0.005mol 焦磷酸的容器中, 搅拌使溶液澄清。再向溶液中加入 6.00g 尿素。待尿素完全溶解后, 开始加热至 95-100 °C, 并且在该温度下加热搅拌至蒸干。所得样品在 110°C 烘干过夜, 500°C 空气中焙烧 4h, 得到用于选择催化还原氮氧化物的含铈的焦磷酸盐催化剂, 称为催化剂 1。最后将催化剂压片、研磨、筛分取 40-80 目大小颗粒备用。

实施例 2

称取 0.01mol 硝酸亚铈(4.34g)并将其溶于 250ml 水中。将硝酸亚铈溶液倒入含有 0.075mol 焦磷酸的容器中, 搅拌使溶液澄清。再向溶液中加入 6.00g 尿素。待尿素完全溶解后, 开始加热至 95-100 °C,

并且在该温度下加热搅拌至蒸干。所得样品在 110°C 烘干过夜, 500°C 空气中焙烧 4h, 得到用于选择催化还原氮氧化物的含铈的焦磷酸盐催化剂, 称为催化剂 2。将催化剂压片、研磨、筛分取 40-80 目大小颗粒备用。

实施例 3

称取 0.01mol 硝酸亚铈(4.34g)并将其溶于 250ml 水中。将硝酸亚铈溶液倒入含有 0.02mol 焦磷酸的容器中, 搅拌使溶液澄清。再向溶液中加入 6.00g 尿素。待尿素完全溶解后, 开始加热至 95-100 °C, 并且在该温度下加热搅拌至蒸干。所得样品在 110°C 烘干过夜, 500°C 空气中焙烧 4h, 得到用于选择催化还原氮氧化物的铈的焦磷酸盐催化剂, 称为催化剂 3。将催化剂压片、研磨、筛分取 40-80 目大小颗粒备用。

实施例 4

称取 1.16g 硝酸亚铈溶解后倒入含有 0.87g 焦磷酸中, 搅拌, 然后向溶液中加入 1.20g 尿素。称取 2.0g TiO₂ 载体, 并将其加入上述溶液中, 开始加热到 95~100°C 搅拌蒸干。110°C 烘干过夜, 500°C 空气中焙烧 4h 得到用于选择催化还原氮氧化物的含铈的焦磷酸盐催化剂, 称为催化剂 4 (铈的焦磷酸盐与二氧化钛的质量比为 1: 3)。将催化剂压片、研磨、筛分取 40-80 目大小颗粒备用。

实施例 5

称取 1.16g 硝酸亚铈溶解后倒入含有 0.87g 焦磷酸中, 搅拌, 然后向溶液中加入 1.20g 尿素。称取 6.0g TiO₂ 载体, 并将其加入上述溶

液中，开始加热到 95~100°C 搅拌蒸干。110°C 烘干过夜，500°C 空气中焙烧 4h 得到用于选择催化还原氮氧化物的铈的焦磷酸盐催化剂，称为得到催化剂 5（铈的焦磷酸盐与二氧化钛的质量比为 1: 9）。将催化剂压片、研磨、筛分取 40-80 目大小颗粒备用。

实施例 6

称取 1.16g 硝酸亚铈溶解后倒入含有 0.87g 焦磷酸中，搅拌，然后向溶液中加入 1.20g 尿素。称取 13.0g TiO₂ 载体，并将其加入上述溶液中，开始加热到 95~100°C 搅拌蒸干。110°C 烘干过夜，500°C 空气中焙烧 4h 得到用于选择催化还原氮氧化物的含铈的焦磷酸盐催化剂，称为得到催化剂 6（铈的焦磷酸盐与二氧化钛的质量比为 1: 20）。

实施例 7

将 0.40g 实施例 1-3 催化剂放置于管式固定床反应器中反应，实验条件如下所示：

反应条件为 NO: 1000ppm, NH₃: 1000ppm, O₂: 10%, Ar 为平衡气，气体总流量为 100ml/min，反应空速（GHSV）为 20 000h⁻¹。反应温度区间从 200°C 到 550°C。NO 和 NH₃ 均用质谱检测。

表 1 不同反应温度下催化剂催化还原氮氧化物的活性

催化剂	NO 转化率 (%)						
	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
催化剂 1	47.8	84.7	88.0	92.9	95.0	95.4	93.6
催化剂 2	35.9	85.7	92.6	94.9	96.0	95.3	93.5
催化剂 3	63.1	83.8	85.6	91.0	93.2	94.9	91.2

实施例 8

将 0.10g 实施例 4-6 催化剂放置于管式固定床反应器中反应，实验条件如下所示：

反应条件为 NO: 1000ppm, NH₃: 1000ppm, O₂: 10%, Ar 为平衡气，气体总流量为 100ml/min，反应空速 (GHSV) 为 80 000h⁻¹。反应温度区间从 250°C 到 550°C。NO 和 NH₃ 均用质谱检测。

表 2 不同反应温度下催化剂催化还原氮氧化物的活性

催化剂	NO 转化率 (%)						
	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
催化剂 4	9.9	60.8	90.5	94.4	95.1	96.2	92.7
催化剂 5	11.7	51.4	89.1	94.0	94.5	94.6	94.6
催化剂 6	11.8	41.3	88.4	94.5	97.5	96.8	97.4

实施例 9

将 0.10g 实施例 4 催化剂放置于管式固定床反应器中反应，实验条件如下所示：

反应条件为 NO: 1000ppm, NH₃: 1000ppm, O₂: 10%, Ar 为平衡气，气体总流量为 100ml/min，反应空速 (GHSV) 为 80 000h⁻¹。反应温度设定在 350°C，连续反应 50h，并每隔 3-5h 进行一次活性测试。NO 和 NH₃ 均用质谱检测。实验结果表明，催化剂氮氧化物的转化率一直保持在 90%以上，没有出现失活或活性降低的现象。