



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109201043 A

(43)申请公布日 2019.01.15

(21)申请号 201811350945.0

B01D 53/56(2006.01)

(22)申请日 2018.11.14

(71)申请人 清华大学盐城环境工程技术研发中心

地址 224000 江苏省盐城市亭湖区环保科技城众创中心C楼

(72)发明人 陈建军 杨丽君 李俊华 刘海岩 王猛

(74)专利代理机构 南京纵横知识产权代理有限公司 32224

代理人 董建林

(51)Int.Cl.

B01J 23/34(2006.01)

B01D 53/94(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

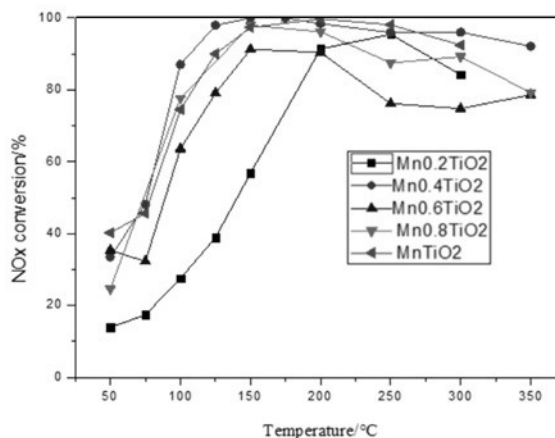
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种制备介孔锰钛低温脱硝催化剂的方法

(57)摘要

本发明涉及一种制备介孔锰钛低温脱硝催化剂的方法,包括以下步骤:量取乙酸置于容器中;将模板剂F127、乙酸锰和钛酸四丁酯溶于所述乙酸中,充分搅拌形成溶胶;将形成的溶胶转移至培养皿中并在相对湿度40%~80%的条件下蒸发形成凝胶状透明膜;将所述凝胶状透明膜转移到烘箱中老化,以得到介孔结构杂化体;将所述介孔结构杂化体转移至马弗炉中焙烧,形成立方相的晶型结构,制得介孔 Mn_xTiO_2 催化剂。本发明有效提高了催化剂的脱硝性能和抗硫中毒性能,拓宽了催化剂的活性温度窗口,具有良好的脱硝效率,在125~350℃的宽温度范围内,氮氧化物的净转化率达90%以上。



1. 一种制备介孔锰钛低温脱硝催化剂的方法,其特征在于:包括以下步骤
S01 量取乙酸置于容器中;
S02 将模板剂F127、乙酸锰和钛酸四丁酯溶于所述乙酸中,充分搅拌形成溶胶;
S03 将形成的溶胶转移至培养皿中并在相对湿度40%–80%的条件下蒸发形成凝胶状透明膜;
S04 将所述凝胶状透明膜转移到烘箱中老化,以得到介孔结构杂化体;
S05 将所述介孔结构杂化体转移至马弗炉中焙烧,形成立方相的晶型结构,制得介孔 Mn_xTiO_2 催化剂。
2. 根据权利要求1所述的制备介孔锰钛低温脱硝催化剂的方法,其特征在于:所述介孔 Mn_xTiO_2 催化剂中 $0 \leq x \leq 1$ 。
3. 根据权利要求1所述的制备介孔锰钛低温脱硝催化剂的方法,其特征在于:所述介孔 Mn_xTiO_2 催化剂中Mn与Ti的摩尔比为0.2~1。
4. 根据权利要求1所述的制备介孔锰钛低温脱硝催化剂的方法,其特征在于:所述步骤S03中蒸发温度为20–40℃。
5. 根据权利要求1所述的制备介孔锰钛低温脱硝催化剂的方法,其特征在于:所述步骤S04中老化温度为50–70℃。
6. 根据权利要求1所述的制备介孔锰钛低温脱硝催化剂的方法,其特征在于:所述步骤S05中焙烧温度为350–450℃,焙烧时间为4–5h。
7. 根据权利要求1所述的制备介孔锰钛低温脱硝催化剂的方法,其特征在于:所述乙酸的量为30–50ml。
8. 根据权利要求1所述的制备介孔锰钛低温脱硝催化剂的方法,其特征在于:所述模板剂F127与乙酸锰和钛酸四丁酯的摩尔比为0.15–0.2:2–10:10–20。

一种制备介孔锰钛低温脱硝催化剂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化剂,尤其涉及一种制备介孔锰钛低温脱硝催化剂的方法。

背景技术

[0002] 氮氧化物是主要的大气污染物之一,也是引起我国各地酸雨、雾霾、臭氧破坏等环境问题的重大因素。其排放控制已成为环境催化和大气控制领域中的研究热点。氨气选择性催化还原(Selective catalytic reduction ,SCR)氮氧化物是目前应用最为广泛的氮氧化物脱除技术,SCR技术的关键是高效稳定的催化剂。目前,工业上应用较为成熟的NH₃-SCR催化剂是V₂O₅/TiO₂或者在V₂O₅/TiO₂基础上进行改性的催化剂,但目前使用的V-W-Ti系列催化剂,所需反应温度窗口窄、温度较高,通常在320-400℃范围内具有较好的催化性能,而且在烟气中SO₂和粉尘浓度较高的情况下,会产生不同程度的催化剂失活现象大大缩短催化剂寿命;如果将该SCR工艺安装在已投用的锅炉上,就必须对省煤器、除尘器和脱硫装置进行较大的设备改造,大大增加投资费用。如果为了延长催化剂的寿命而把SCR置于脱硫除尘装置之后,由于脱硫除尘后烟气温度一般都低于433 K,必须对烟气进行重复加热,这将大大增加脱硝成本。因此,开发低温SCR催化剂和工艺十分必要。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种在低温范围内具有良好的脱除NO_x性能的介孔锰钛催化剂。本发明为了实现上述目的通过溶胶凝胶法制备了介孔Mn_xTiO₂催化剂,该催化剂具有良好的脱硝效率,在125-350℃的宽温度范围内,氮氧化物的净转化率达90%以上。

[0004] 本发明所采取的技术方案为:一种制备介孔锰钛低温脱硝催化剂的方法,包括以下步骤

S01 量取乙酸置于容器中;

S02 将模板剂F127(分子式:E0106P070E0106)、乙酸锰和钛酸四丁酯溶于所述乙酸中,充分搅拌形成溶胶;

S03 将形成的溶胶转移至培养皿中并在相对湿度40%-80%的条件下蒸发形成凝胶状透明膜;

S04 将所述凝胶状透明膜转移到烘箱中老化,以得到介孔结构杂化体;

S05 将所述介孔结构杂化体转移至马弗炉中焙烧,形成立方相的晶型结构,制得介孔Mn_xTiO₂催化剂。

[0005] 进一步的,所述介孔Mn_xTiO₂催化剂中 $0 \leq x \leq 1$ 。

[0006] 进一步的,所述介孔Mn_xTiO₂催化剂中Mn与Ti的摩尔比为0.2~1。

[0007] 进一步的,所述步骤S03中蒸发温度为20℃-40℃,是为了让乙酸缓慢蒸发的同时又不会破坏溶胶中原有的物质结构并形成凝胶。

[0008] 进一步的,所述步骤S04中老化温度为50℃-70℃,是为了让凝胶缓慢老化,形成介孔结构杂化体。

[0009] 进一步的,所述步骤S05中焙烧温度为350-450℃,焙烧时间为4-5h,是为了在不破坏介孔结构的前提下,形成具有有序介孔结构的晶格体,增强锰钛之间的相互作用,提高活性。

[0010] 进一步的,所述乙酸的量为30-50ml,乙酸为溶剂,充分溶解模板剂F127、乙酸锰和钛酸四丁酯。

[0011] 进一步的,所述模板剂F127与乙酸锰和钛酸四丁酯的摩尔比为0.15-0.2:2-10:10-20,模板剂F127是为了形成介孔结构,增大催化剂的比表面积,增强锰钛之间的相互作用,加入不同比例的乙酸锰和钛酸四丁酯是为了找出活性最好时锰和钛之间的最佳比。

[0012] 本发明所产生的有益效果:本发明制得的催化剂可用于燃煤电厂、工业锅炉、建材炉窑等固定源及柴油车移动源排放氮氧化物的脱除。

[0013] F127是一种两性三嵌段聚合物的表面活性剂,在水中加入一定量以后可以形成胶束.由于E0嵌段的亲水性强于P0嵌段,所以在水中形成胶束以P0为内核,E0为壳层。加入到更大量以后,胶束还会进一步聚集,形成立方相的中孔分子筛。本发明中,我们充分发挥模板剂F127的立方相成型性能,制备出具有较大比表面积和孔径的立方相介孔锰钛催化剂,较大的比表面积和孔径可以暴露更多的活性位点,形成更多的B酸位和L酸位,吸附和活化更多的氨基和硝基物种,从而使其具有更好的低温活性,在低温范围内实现氮氧化物的高效催化脱除。

[0014] 通过溶胶凝胶法并且添加了模板剂F127的合成的方法,能促进MnO_x充分分散在二氧化钛上,并且增大了催化剂的比表面积,二氧化钛主要以有利于脱硝反应的锐钛矿型二氧化钛的形式存在;同时,模板剂F127的加入,形成了具有立方相结构的锰钛催化剂,促进了电子在活性组分间的传递,催化剂表面氧含量提高,促进了反应物分子的吸附与活化,有效提高了催化剂的脱硝性能和抗硫中毒性能,拓宽了催化剂的活性温度窗口,具有良好的脱硝效率,在125-350℃的宽温度范围内,氮氧化物的净转化率达90%以上。

附图说明

[0015] 图1 活性评价温度范围为50-350℃,不同温度,不同锰钛比例下,锰钛催化剂还原NO_x的转化率。

具体实施方式

[0016] 下面结合具体实施例对本发明做进一步详细的解释说明,但应当理解为本发明的保护范围并不受具体实施方式的限制。

[0017] 实施例1

介孔Mn_{0.2}TiO₂复合氧化物催化剂的制备

a) 量取30mL乙酸于烧杯中,连续搅拌。

[0018] b) 取0.2mmol模板剂F127,4mmol乙酸锰和20mmol钛酸四丁酯溶于(a)中。剧烈搅拌1h,形成溶胶。

[0019] c) 将(b)转移至直径为125mm的有盖培养皿中。

[0020] d) 将(c)在温度20℃,相对湿度40%-80%的条件下蒸发12h,形成透明膜,再将其转移到50℃的烘箱中老化24h,得到介孔结构杂化体。

[0021] e) 将(d)在马弗炉中,350℃下焙烧4h。制得介孔 $Mn_{0.2}TiO_2$ 催化剂。

[0022] 实施例2

介孔 $Mn_{0.4}TiO_2$ 复合氧化物催化剂的制备

a) 量取50mL乙酸于烧杯中,连续搅拌。

[0023] b) 取0.2mmol模板剂F127,8mmol乙酸锰和20mmol钛酸四丁酯溶于(a)中。剧烈搅拌1h,形成溶胶。

c) 将(b)转移至直径为125mm的有盖培养皿中。

[0024] d) 将(c)在温度30℃,相对湿度40%–80%的条件下蒸发12h,形成透明膜,再将其转移到60℃的烘箱中老化24h,得到介孔结构杂化体。

[0025] e) 将(d)在马弗炉中,400℃下焙烧4h。制得介孔 $Mn_{0.4}TiO_2$ 催化剂。

[0026] 实施例3

介孔 $Mn_{0.6}TiO_2$ 复合氧化物催化剂的制备

a) 量取40mL乙酸于烧杯中,连续搅拌。

[0027] b) 取0.15mmol模板剂F127,6mmol乙酸锰和10mmol钛酸四丁酯溶于(a)中。剧烈搅拌1h,形成溶胶。

[0028] c) 将(b)转移至直径为125mm的有盖培养皿中。

[0029] d) 将(c)在温度40℃,相对湿度40%–80%的条件下蒸发12h,形成透明膜,再将其转移到65℃的烘箱中老化24h,得到介孔结构杂化体。

[0030] e) 将(d)在马弗炉中,350℃下焙烧5h。制得介孔 $Mn_{0.6}TiO_2$ 催化剂。

[0031] 实施例4

介孔 $Mn_{0.8}TiO_2$ 复合氧化物催化剂的制备

a) 量取50mL乙酸于烧杯中,连续搅拌。

[0032] b) 取0.15mmol模板剂F127,8mmol乙酸锰和10mmol钛酸四丁酯溶于(a)中。剧烈搅拌1h,形成溶胶。

[0033] c) 将(b)转移至直径为125mm的有盖培养皿中。

[0034] d) 将(c)在温度40℃,相对湿度40%–80%的条件下蒸发12h,形成透明膜,再将其转移到70℃的烘箱中老化24h,得到介孔结构杂化体。

[0035] e) 将(d)在马弗炉中,450℃下焙烧5h。制得介孔 $Mn_{0.8}TiO_2$ 催化剂。

[0036] 实施例5

催化剂的制备与实施例2相同,取0.12g催化剂置于连续流动的固定床反应器中,反应气组成为0.05%NO,0.05%NH₃,5%O₂,用氮气做平衡气,反应气的流速为300mL/min,空速为127,000h⁻¹。活性评价温度范围为50–350℃,不同温度下,不同比例的锰钛催化剂还原NO_x的转化率如图1所示。

[0037] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出:对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

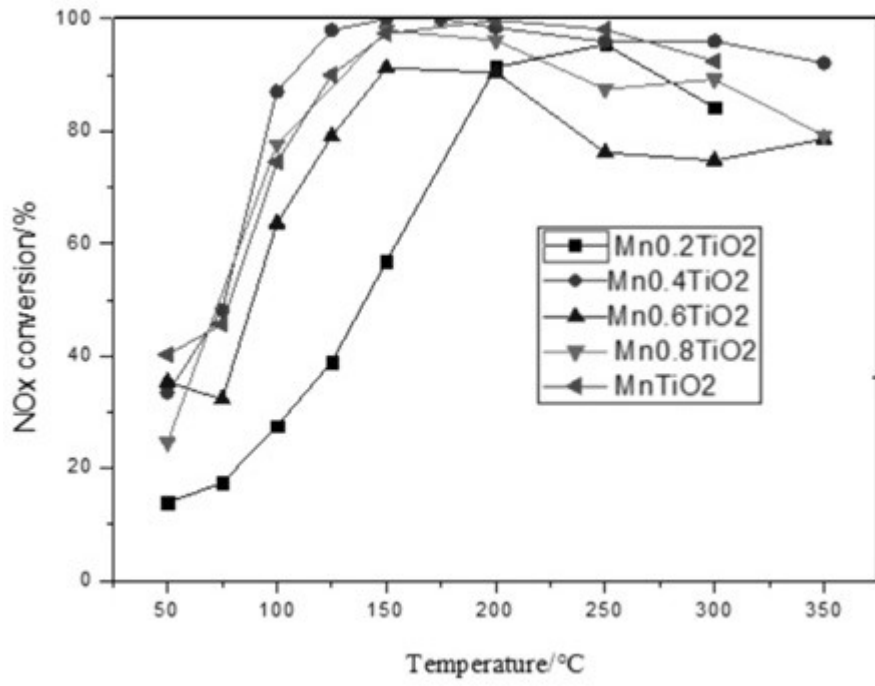


图1