



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108514881 B

(45) 授权公告日 2020.11.03

(21) 申请号 201810337489.X

(22) 申请日 2018.04.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108514881 A

(43) 申请公布日 2018.09.11

(73) 专利权人 大连理工大学
地址 116024 辽宁省大连市甘井子区凌工
路2号

(72) 发明人 曲振平 孙洪春

(74) 专利代理机构 大连理工大学专利中心
21200

代理人 温福雪 侯明远

(51) Int. Cl.

B01J 23/83 (2006.01)

C01B 21/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107774269 A, 2018.03.09

WO 2017019577 A1, 2017.02.02

胡莉莉等. CuO/CeO₂ 纳米棒的制备及其催化氧化CO性能的研究.《第十四届全国青年催化学术会议》. 2013,

Zhong Wang等. Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over CuO-CeO₂ mixed oxides prepared by surfactant-templated method.《Applied Catalysis B: Environmental》. 2013, 第134-135卷

审查员 刘蕾

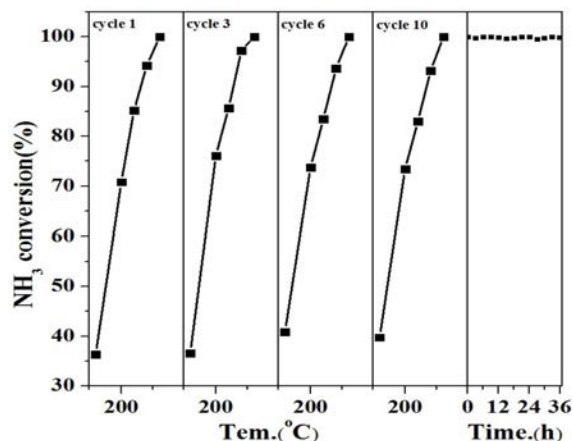
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种用于NH₃催化氧化的纳米棒状结构的Cu-Ce催化剂、制备方法以及应用

(57) 摘要

本发明属于环境友好型催化净化技术领域, 提供一种纳米棒状结构的Cu-Ce催化剂、制备方法及其在氨选择性催化氧化中的应用, 用于消除农业、工业、交通以及建筑等过程中产生的氨气污染。制备方法为柠檬酸溶胶凝胶法, 得到丰富孔结构的纳米棒状Cu-Ce催化剂, 该催化剂展现出良好的形貌效应强化NH₃催化氧化活性, 其具有低温活性好、N₂选择性高、稳定性高等特点, 该催化剂在230℃及以上温度可以达到100% NH₃去除率, 氮气选择性在96%以上, 催化剂重复氨气催化氧化10次后, 催化剂活性仍保持不变, 并且循环反应后的催化剂在230℃进行36h稳定性实验, 催化剂的活性反应稳定, 其NH₃转化率保持在99%以上, 氮气选择性保持在96%左右, 具有广阔的工业应用前景。



1. 一种用于 NH_3 催化氧化的纳米棒状结构的Cu-Ce催化剂的制备方法,其特征在于,采用柠檬酸溶胶凝胶法,步骤如下:

硝酸铈溶解分散在水中,常温下搅拌,逐滴加入6mol/L氢氧化钠溶液,保持金属与氢氧化钠的摩尔比为1:105,持续搅拌时间为0.5-2h,充分混合反应,转移混合溶液于高压反应釜中,在100-120°C条件下反应12-24h,冷却,离心洗涤,60-80°C烘箱中干燥12-24h,在400-500°C空气气氛中煅烧4-6h,升温速率2°C/min,得到棒状 CeO_2 载体;

选取 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为前驱体盐,载体 CeO_2 溶解在水中,CuO负载量为5-25wt%/g载体,随后加入柠檬酸溶液,控制柠檬酸与金属摩尔比为1:1,常温下搅拌1h,然后放入真空干燥箱中,70°C干燥去除多余水分,形成胶状物质,继续升高温度到80-100°C,干燥8-10h,采用两段煅烧法,在300°C空气气氛中煅烧2h,程序升温至400°C煅烧2h,升温速率1°C/min,得到纳米棒状结构的Cu-Ce催化剂。

2. 如权利要求1所述的用于 NH_3 催化氧化的纳米棒状结构的Cu-Ce催化剂的制备方法,其特征在于,根据该方法制备的催化剂载体为棒状结构的 CeO_2 ,直径为5-10nm,长度为20-80nm,活性组分为CuO,晶粒尺寸为8.6nm,孔结构丰富,比表面积为99.96 m^2g^{-1} 。

3. 如权利要求1或2所述的制备方法得到的纳米棒状结构的Cu-Ce催化剂用于 NH_3 催化氧化,其特征在于,条件如下:100-1500ppm NH_3 ,10vol% O_2 ,He作为平衡气,空速为15000 h^{-1} -80000 h^{-1} ,催化剂活性和选择性测试实验在固定床反应器中连续操作。

一种用于NH₃催化氧化的纳米棒状结构的Cu-Ce催化剂、制备方法以及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米棒状结构Cu-Ce选择性催化氧化NH₃的催化剂及其制备方法，属于环境友好型催化净化技术领域。

背景技术

[0002] 氨气作为一种典型的气态污染物，无色，有毒，具有强烈的刺激性臭味，对人体健康和生态环境构成巨大的威胁。我国在《室内空气质量标准》和《恶臭污染物排放标准》中对NH₃实行限量排放的规定，室内空气中NH₃浓度标准为0.20mg/m³，恶臭污染物NH₃的厂界浓度限值一级标准为1.0mg/m³。氨气主要来源有工业（合成氨工业、燃煤锅炉、石油化工、钢铁）、农业（畜牧业、种植业）、室内装修材料、交通（尾气净化中的NH₃泄露）等，污染来源广，且排放总量大。因此，氨气污染的控制与治理引起了人们的广泛关注。

[0003] 目前，传统的氨气处理技术主要有：吸收法、吸附法、直接燃烧法等，但这些方法存在处理效率低、运行条件苛刻、能耗大、易产生二次污染等问题，存在技术与经济上的局限性，难以满足实际需求。NH₃选择性催化氧化（NH₃-SCO）技术是一种理想的、极具潜力的治理技术，在氧气存在的气氛下，通过催化剂作用，将NH₃选择性氧化成为无污染的N₂和H₂O，可有效避免二次污染的产生。

[0004] 当前，NH₃-SCO技术常用的催化剂体系主要包括贵金属催化剂、金属氧化物催化剂和分子筛型催化剂。贵金属催化剂主要是研究负载型的Pt、Pd、Au、Ru、Ir等，这些贵金属催化剂具有较好的低温活性，但其经济成本高，而且N₂选择性较差（≤80%），稳定性差，限制了其在实际治理中的应用。金属氧化物催化剂和分子筛型催化剂的N₂选择性较好，制备成本低，在众多的金属氧化物催化剂中，Cu催化剂以其价格低廉和良好的还原性能得到了广泛的研究。

[0005] 由于金属氧化物之间存在结构或电子调变等相互作用，其活性一般高于单一氧化物，通过掺杂其他金属元素，调控金属氧化物的表面组成与结构缺陷，提高金属氧化物的催化性能。中国专利网CN 101966451A公布了一种纳米铈锆固溶体基催化剂，通过沉积沉淀法或者浸渍法将活性组分（Ag、Cu、Mn、Fe等）负载在载体上，NH₃在280℃时实现完全转化。中国专利网CN 102179252A公布了一种Cu/CeO_x-TiO₂催化剂，先采用浸渍法制备出CeO_x-TiO₂粉末，然后将Cu利用沉淀法负载到CeO_x-TiO₂粉末上，得到三组分Cu/CeO_x-TiO₂催化剂，其氨气完全转化温度为250℃，N₂选择性95%以上。但是，浸渍法制备的催化剂，其活性组分分散性较差，同时，三组分催化剂体系复杂，调控组分之间的相互作用比较困难。针对上述问题，发展体系简单、活性组分分散性好且活性好的Cu基氧化物催化剂显得尤为重要。Wang等采用模板法制备了高分散CuO-CeO₂催化剂，其在250℃实现了氨气的完全转化，N₂选择性在95%以上（Appl.Catal.B, Environ., 2013.134-135(9):153-166）。但是其合成过程中需要使用大量的软模板剂，经济性较差，同时低温活性还有待提高，而且催化剂的稳定性对于实际工业应用也非常重要。

[0006] 因此,本发明采用柠檬酸溶胶凝胶法制备特定形貌的双组分Cu-Ce催化剂,形貌为纳米棒状,还原性能好,在较低温度下(180-230℃)可以达到氨气较高的转化活性,在整个测试温度范围内(180-270℃), N_2 选择性大于96%,催化剂在反应中具有很好的稳定性,应用前景广阔。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种纳米棒状结构的Cu-Ce催化剂以及制备方法,基于形貌效应强化 NH_3 催化氧化活性,具有合成方法简单可控,合成成本低,稳定性高及可重复性好等特点,在 NH_3 催化氧化反应中展现出较好的低温活性。

[0008] 本发明的技术方案如下:

[0009] 一种用于 NH_3 催化氧化的纳米棒状结构的Cu-Ce催化剂,催化剂载体为棒状结构的 CeO_2 ,直径为5-10nm,长度为20-80nm,活性组分为CuO,晶粒尺寸为8.6nm,孔结构丰富,比表面积为 $99.96m^2g^{-1}$ 。

[0010] 一种用于 NH_3 催化氧化的纳米棒状结构的Cu-Ce催化剂的制备方法,采用柠檬酸溶胶凝胶法,步骤如下:

[0011] 硝酸铈溶解分散在水中,常温下搅拌,逐滴加入6mol/L氢氧化钠溶液,保持金属与氢氧化钠的摩尔比为1:105,持续搅拌时间为0.5-2h,充分混合反应,转移混合溶液于高压反应釜中,在100-120℃条件下反应12-24h,冷却,离心洗涤,60-80℃烘箱中干燥12-24h,在400-500℃空气气氛中煅烧4-6h,升温速率 $2^\circ C/min$,得到棒状 CeO_2 载体;

[0012] 选取 $Cu(NO_3)_2$ 为前驱体盐,载体 CeO_2 溶解在水溶液中,CuO负载量为5-25 wt%/g载体,随后加入柠檬酸溶液,控制柠檬酸与金属摩尔比为1:1,常温下搅拌1h,然后放入真空干燥箱中,70℃干燥去除多余水分,形成胶状物质,继续升高温度到80-100℃,干燥8-10h,采用两段煅烧法,在300℃空气气氛中煅烧2h,程序升温至400℃煅烧2h,升温速率 $1^\circ C/min$,得到纳米棒状结构的Cu-Ce催化剂。

[0013] 本发明的Cu-Ce催化剂用于 NH_3 催化氧化:100-1500ppm NH_3 ,10vol% O_2 , He作为平衡气,空速为 $15000h^{-1}$ - $80000h^{-1}$,催化剂活性和选择性测试实验在固定床反应器中连续操作。

[0014] 本发明的Cu-Ce催化剂在较低温度下(180-230℃)可以达到氨气较高的转化活性,在整个测试温度范围内(180-270℃), N_2 选择性大于96%,催化剂在反应中具有很好的稳定性,另外,该催化剂在脱硝以及VOCs消除等也拥有较好的催化活性。

[0015] 本发明的有益效果:纳米棒状结构的Cu-Ce催化剂采用柠檬酸溶胶凝胶法制备, CeO_2 为催化剂载体,我国稀土矿物资源丰富,因此催化剂合成成本较低,同时,制备步骤简单,可重复性高,具有很好的低温活性及稳定性,市场应用前景广阔。柠檬酸在煅烧过程中,分解释放出大量气体,使催化剂具有丰富的孔结构,较好的低温还原性,在较低的温度下(180-230℃)达到较好的 NH_3 氧化活性,具有很好的工业应用前景。

附图说明

[0016] 图1是本发明实施例1以及对比实施例1制备的催化剂 NH_3 活性与 N_2 选择性图。

[0017] 图2是本发明实施例1纳米棒状结构的Cu-Ce催化剂 NH_3 稳定性活性图。

[0018] 图3是本发明实施例1制备的Cu-Ce催化剂TEM图。

[0019] 图4是本发明实施例1制备的Cu-Ce催化剂孔径分布图。

具体实施方式

[0020] 下面对本发明的具体实施例作详细说明。本发明以Cu和Ce为活性组分,采用柠檬酸溶胶凝胶法制备,不需要使用有机溶剂以及表面活性剂,制备流程简单,可控性好。

[0021] 实施例1:

[0022] 纳米棒状结构的Cu-Ce催化剂制备:

[0023] 硝酸铈溶解分散在水溶液中,形成0.4mol/L硝酸铈溶液,逐滴加入6mol/L 氢氧化钠溶液,保持金属与氢氧化钠的摩尔比为1:105,持续搅拌时间为0.5h,充分混合反应,转移混合溶液于100mL高压反应釜中,在100℃条件下反应24 h,冷却,离心洗涤,60℃烘箱中干燥24h,在400℃空气气氛中煅烧4h,升温速率2℃/min,得到棒状CeO₂载体。取1g载体CeO₂溶解在水溶液中,选取 Cu(NO₃)₂为前驱体盐,保持CuO负载量为20wt%/g载体,随后加入柠檬酸溶液,控制柠檬酸与金属摩尔比为1:1,常温下搅拌1h,然后放入真空干燥箱中,70℃干燥去除多余水分,形成胶状物质,继续升高温度到100℃,干燥10h,采用两段煅烧法,在300℃空气气氛中煅烧2h,程序升温至400℃煅烧2h,升温速率1℃/min,得到纳米棒状结构的Cu-Ce催化剂,制得催化剂A。

[0024] 对比实施例1:

[0025] 沉淀法制备Cu-Ce催化剂:取1g载体CeO₂溶解在水溶液中,选取Cu(NO₃)₂为前驱体盐,保持CuO负载量为20wt%/g载体,随后逐滴加入1mol/L氢氧化钠溶液,70℃下老化3h,冷却,离心洗涤,然后放入干燥箱中,60℃干燥24h,在400℃空气气氛中煅烧4h,升温速率2℃/min,得到沉淀法制备的Cu-Ce催化剂,制得催化剂B。

[0026] 两步水热法制备Cu-Ce催化剂:取1g载体CeO₂溶解在水溶液中,选取 Cu(NO₃)₂为前驱体盐,保持CuO负载量为20wt%/g载体,随后逐滴加入1mol/L 氢氧化钠溶液,常温下搅拌0.5h,充分混合反应,转移混合溶液于100mL高压反应釜中,在100℃条件下反应24h,冷却,离心洗涤,60℃烘箱中干燥24h,在400℃空气气氛中煅烧4h,升温速率2℃/min,得到两步水热法制备的Cu-Ce 催化剂,制得催化剂C。

[0027] 实施例2:

[0028] 实施例1以及对比实施例1制备的3种催化剂NH₃催化氧化性能测试是在固定床反应器上连续操作进行的,He做平衡气,采用NH₃分析仪和气相色谱仪在线分析反应后气态物质NH₃分子以及产物N₂分子。

[0029] 反应条件具体为:1000ppm NH₃,10vol%O₂,He作为平衡气,反应空速为40000h⁻¹,催化剂质量为0.2g。NH₃转化率和N₂选择性计算公式如下:NH₃转化率%=[(反应前NH₃浓度-反应后NH₃浓度)/反应前NH₃浓度]*100,N₂选择性=[(反应后N₂浓度-反应前N₂浓度)/500/(反应前NH₃浓度-反应后NH₃浓度)/反应前NH₃浓度]*100。反应活性如图1所示,其中柠檬酸溶胶凝胶法制备的纳米棒Cu-Ce催化剂活性最好,在230℃达到100%NH₃转化率,同时N₂选择性在反应温度段达到96%以上。

[0030] 实施例3:

[0031] 对实施例1制备的纳米棒状结构的Cu-Ce催化剂,考察该催化剂的稳定性,在保持

实施例2反应条件下进行10次循环实验,然后于230℃连续操作测试催化剂的稳定性能,其稳定性能如图2所示。

[0032] 实施例4:

[0033] 对实施例1制备的纳米棒状结构的Cu-Ce催化剂进行NH₃催化氧化性能测试,反应条件如实施例2,仅增大NH₃初始浓度,1500ppm浓度条件下进行活性测试。

[0034] 表1催化剂活性评价结果

	温度	180	200	210	220	230
[0035]	NH ₃ 转化率(%)	35.7	68.4	81.7	90.5	100
	N ₂ 选择性(%)	100	99.5	98.4	98	97.6

[0036] 实施例5:

[0037] 对实施例1制备的纳米棒状结构的Cu-Ce催化剂进行透射电镜表征,其形貌如图3所示,从图3-(1)可以发现,成功制备出纳米棒状结构的CeO₂载体,采用柠檬酸溶胶凝胶法将CuO负载到CeO₂载体上,载体仍能保持纳米棒状结构(图3-(2))。

[0038] 实施例6:

[0039] 实施例1以及对比实施例1制备的3种催化剂进行氮气吸脱附测试,分析数据得到其比表面积和孔结构等特点,如图4所示,柠檬酸溶胶凝胶法制备的Cu-Ce催化剂具有较宽的孔径分布,拥有丰富的孔结构,其比表面积为99.96m²/g。

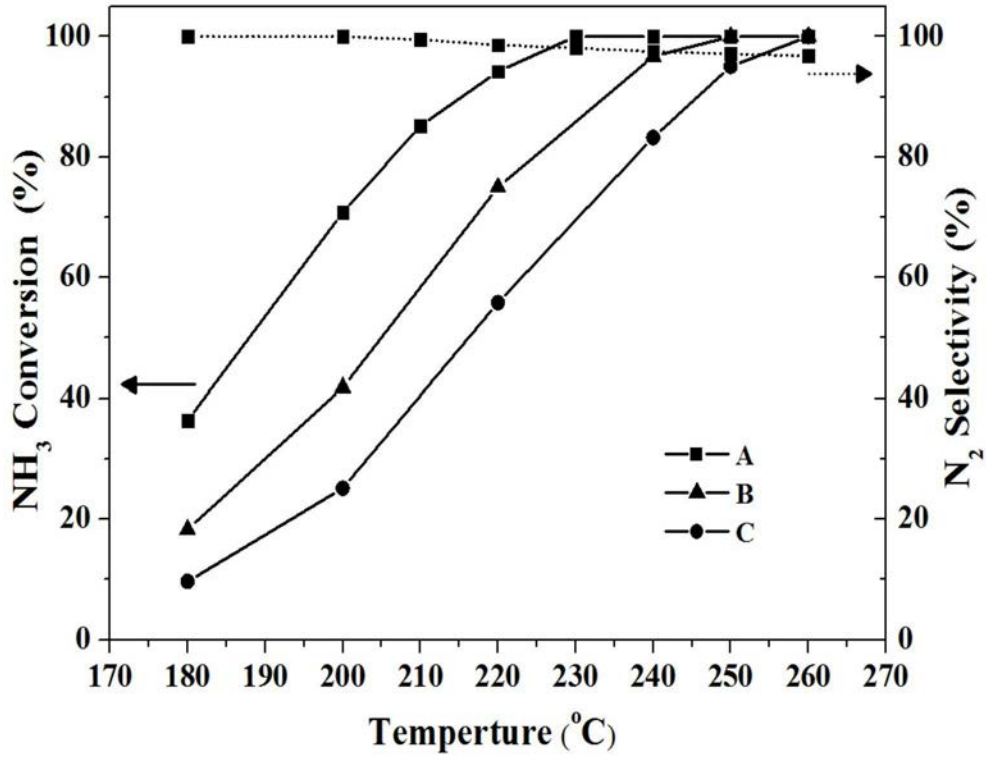


图1

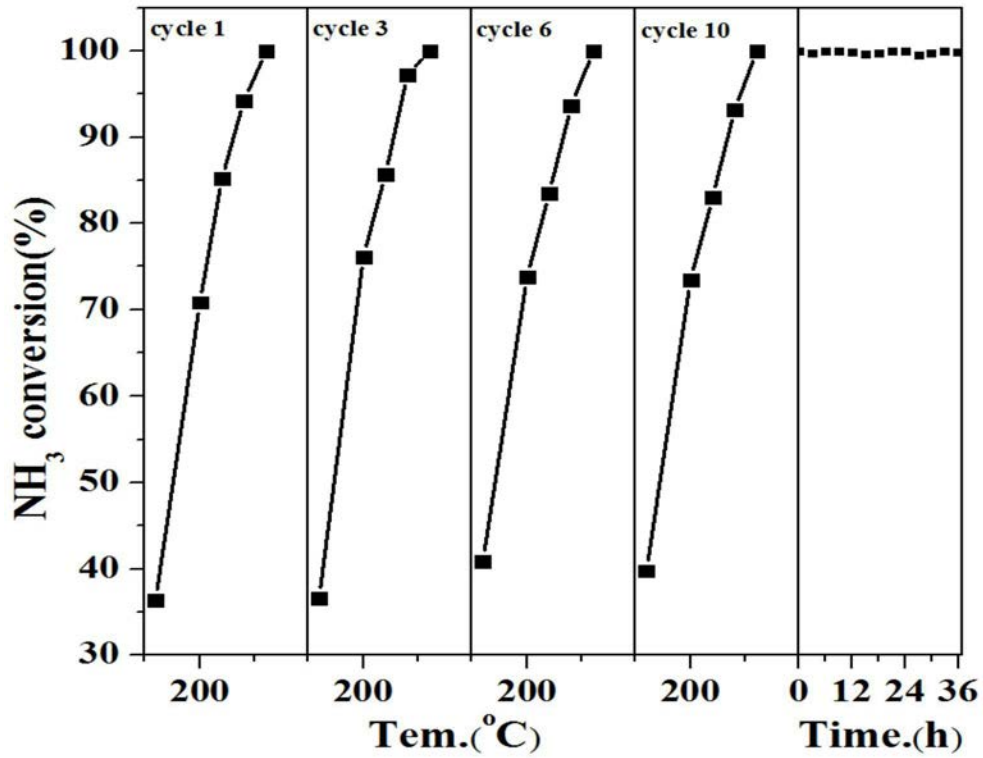


图2

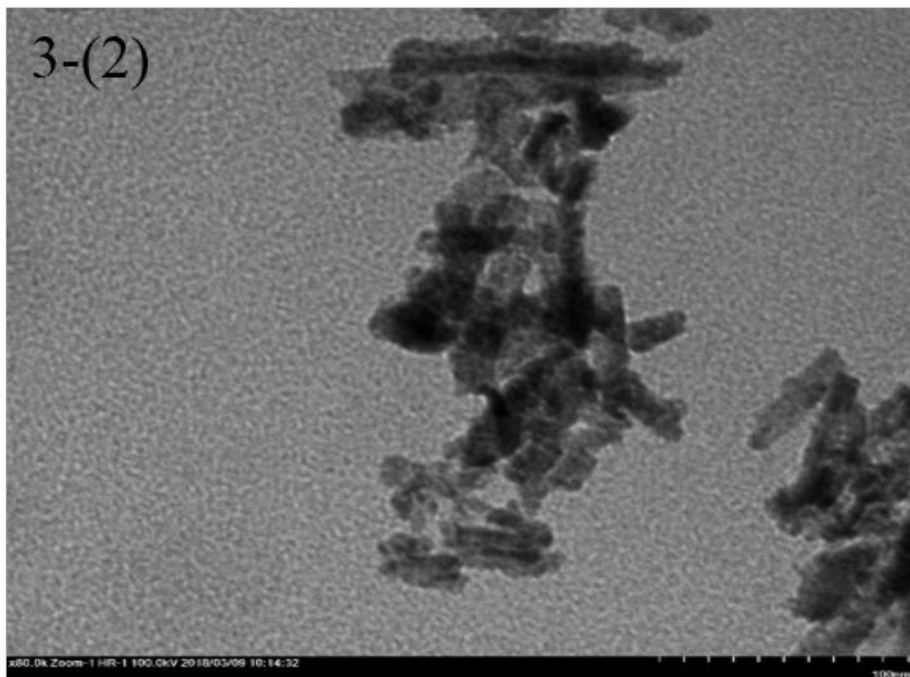
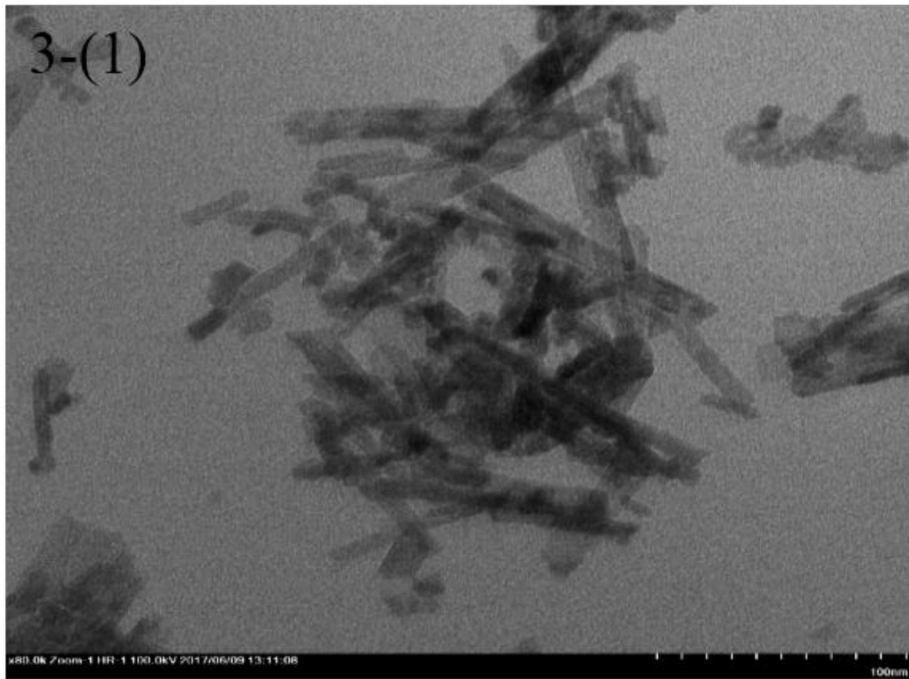


图3

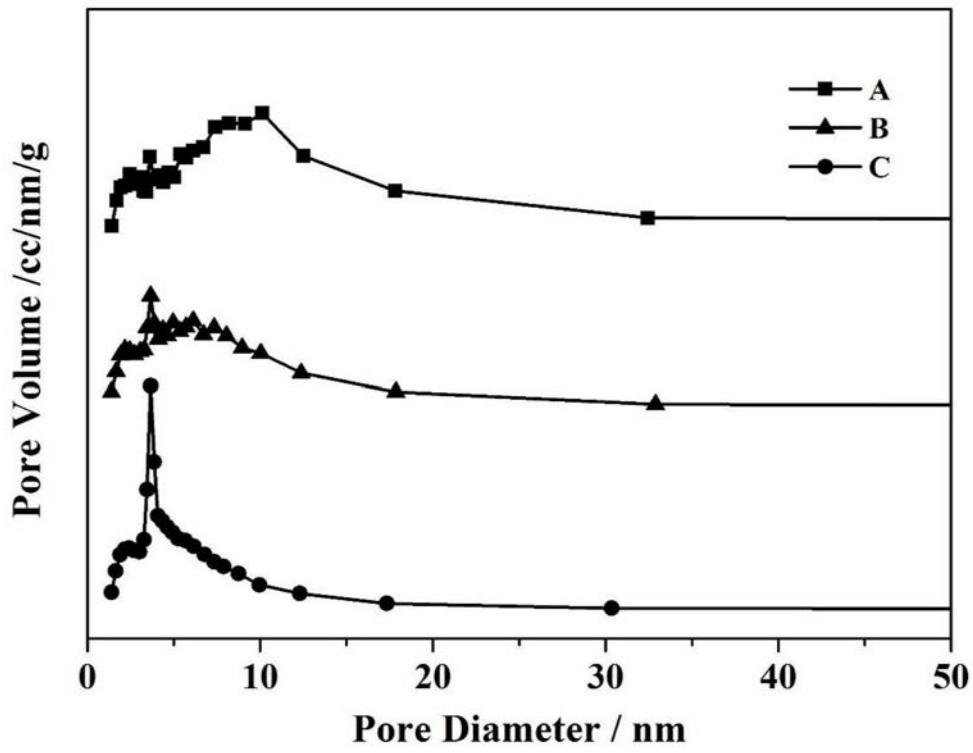


图4