



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105126819 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201510551335. 7

B01D 53/62(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 09. 01

B01D 53/72(2006. 01)

(71) 申请人 中国石油大学(北京)

地址 102249 北京市昌平区府学路 18 号

申请人 山东华鲁恒升化工股份有限公司

(72) 发明人 刘坚 程颖 赵震 于富红

崔丽凤 韦岳长 宋卫余 张潇

李建梅

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 巩克栋 侯桂丽

(51) Int. Cl.

B01J 23/30(2006. 01)

B01J 23/28(2006. 01)

B01D 53/86(2006. 01)

B01D 53/54(2006. 01)

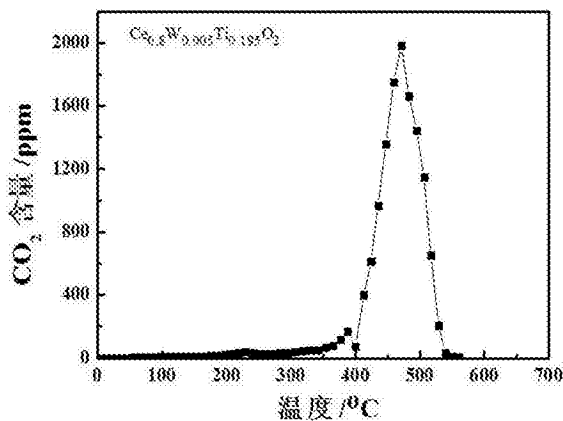
权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54) 发明名称

一种同时消除 NH₃、NO 和碳烟颗粒的复合氧化物催化剂及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明提供了一种同时消除 NH₃、NO 和碳烟颗粒的复合氧化物催化剂及其制备方法和用途, 所述复合氧化物催化剂为铈钨钛复合氧化物或铈钼钛复合氧化物, 所述铈钨钛复合氧化物具有如下组成: Ce_{1-x}W_xTi_dO₂ 或 Ce_{1-x}Mo_xTi_dO₂, 其中, x = 0. 005 ~ 0. 1, d = 0. 095 ~ 0. 39。该复合氧化物催化剂能够将碳烟颗粒物燃烧为 CO₂ 的温度、NO 和 NH₃ 转化的温度降低到同一个范围内, 同时提高 NO 的转化率和碳烟催化燃烧的活性; 该复合氧化物催化剂的制备方法简单, 制备周期短, 成本较低, 适用于柴油车尾气中 NO_x 和碳烟颗粒的去除, 应用前景好。



1. 一种同时消除 NH_3 、 NO 和碳烟颗粒的复合氧化物催化剂, 其特征在于, 所述复合氧化物催化剂为铈钨钛复合氧化物或铈钼钛复合氧化物, 所述铈钨钛复合氧化物具有如下组成: $\text{Ce}_{1-x}\text{W}_x\text{Ti}_d\text{O}_2$, 其中, $x = 0.005 \sim 0.1$, $d = 0.095 \sim 0.39$; 所述铈钼钛复合氧化物具有如下组成: $\text{Ce}_{1-x}\text{Mo}_x\text{Ti}_d\text{O}_2$, 其中 $x = 0.005 \sim 0.1$, $d = 0.095 \sim 0.39$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的复合氧化物催化剂, 其特征在于, 所述铈钨钛复合氧化物具有如下组成: $\text{Ce}_{1-x}\text{W}_x\text{Ti}_d\text{O}_2$, 其中, $x = 0.005$, $d = 0.195$; 铈钼钛复合氧化物具有如下组成: $\text{Ce}_{1-x}\text{Mo}_x\text{Ti}_d\text{O}_2$, 其中, $x = 0.005$, $d = 0.195$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合氧化物催化剂的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法为: 向含有钨源或钼源中的任意一种与钛源及铈源的溶液中加入沉淀剂, 之后焙烧, 得到复合氧化物催化剂。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于, 所述铈源为硝酸铈和 / 或硝酸铈铵;
优选地, 所述钛源为钛酸四丁酯和 / 或硫酸钛;
优选地, 所述钨源为钨酸铵;
优选地, 所述钼源为钼酸铵。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的制备方法, 其特征在于, 所述含有钨源或钼源中的任意一种与钛源及铈源的溶液通过将钨源或钼源中的任意一种与铈源及钛源溶解于去离子水中得到;

优选地, 所述溶解的温度为 $25 \sim 45^\circ\text{C}$;
优选地, 所述溶解在搅拌下进行;
优选地, 所述搅拌的速度为 $150 \sim 300\text{r}/\text{min}$ 。

6. 根据权利要求 3-5 之一所述的制备方法, 其特征在于, 溶液的 pH 值为 $9 \sim 11$ 时, 停止加入沉淀剂;

优选地, 所述沉淀剂为氨水、碳酸钠或氢氧化钠中的一种或至少两种的组合;
优选地, 所述焙烧的温度为 $450 \sim 550^\circ\text{C}$;
优选地, 所述焙烧的时间为 $7 \sim 12\text{h}$ 。

7. 根据权利要求 3-6 之一所述的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法包括如下步骤:

(1) 将钨源或钼源中的任意一种与铈源及钛源在 $25 \sim 45^\circ\text{C}$ 条件下溶解于去离子水中, 得到混合溶液;

(2) 向混合溶液中加入沉淀剂, 直至溶液的 pH 值为 $9 \sim 11$;

(3) 将步骤 (2) 所得溶液在 $450 \sim 550^\circ\text{C}$ 焙烧 $7 \sim 12\text{h}$, 得到复合氧化物催化剂。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合氧化物催化剂的用途, 其用于同时消除 NH_3 、 NO 和碳烟颗粒中的催化剂。

9. 根据权利要求 8 所述的复合氧化物催化剂的用途, 其特征在于, 同时消除 NH_3 、 NO 和碳烟颗粒时, 复合氧化物催化剂的质量与碳烟颗粒的质量之比为 $10-30:1$;

优选地, 同时消除 NH_3 、 NO 和碳烟颗粒的温度为 $200 \sim 550^\circ\text{C}$ 。

优选地, 在固定床反应器上同时消除 NH_3 、 NO 和碳烟颗粒。

一种同时消除 NH_3 、 NO 和碳烟颗粒的复合氧化物催化剂及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明属于污染物净化技术领域,尤其涉及一种同时消除 NH_3 、 NO 和碳烟颗粒的方法。

背景技术

[0002] 世界正面临两大危机:资源枯竭和环境污染。导致这两大危机出现的一个重要原因是交通运输业的迅猛发展以及机动车的保有量的持续增加。机动车的大量使用加重了城市、区域和全球空气污染,机动车污染已经成为城市中最主要的大气污染源。在中国,城市污染日益严重并逐步由“煤烟型污染”向“机动车型污染”过渡,一些城市已被列入世界上污染最严重的城市之一。

[0003] 为了缓解人们所面临的资源问题和环境问题,柴油车替代汽油车备受人们的青睐。与汽油机相比,柴油机因其燃烧热值高、动力足、耗油率低等优点而被广泛的应用。此外,柴油机的燃油经济性优于汽油机 20-40%, CO_2 排放量比汽油机少 15%。但是,柴油车排放的污染物包括碳烟颗粒、 NO_x 、 CO 和 HC 严重威胁着人类健康。 CO 容易与人体血液中输送氧的载体血红蛋白结合,损害对人体组织的供氧能力,造成不同程度的中毒症状。 HC 包括未燃烧和未完全燃烧的燃油、润滑油及其裂解和部分氧化产物。其中,烯烃有麻醉作用,对粘膜有刺激,经代谢会转化成对基因有毒的环氧衍生物,而且烯烃与 NO_x 一起造成光化学烟雾。高浓度的 NO 能引起中枢神经障碍,影响肺功能,容易引起咳嗽,气喘,甚至肺气肿。 NO 与 HC 结合,在阳光的照射下发生化学反应,在地面形成光化学烟雾。碳烟颗粒可深入人体肺部造成机械性超负荷,损伤肺内各种通道的自净机制,从而使其他化合物发挥致癌作用。另外,长期接触细微的碳烟颗粒,会增加肺部疾病或肺癌的发病风险。

[0004] 柴油机尾气中的 HC 和 CO 可以通过含有 Pt 的氧化物催化剂去除,贵金属、过渡金属、碱金属和碱土金属以及各种金属复合氧化物主要用来作为催化碳烟燃烧的催化剂。由于柴油车尾气为稀燃气氛,需要提供外加的还原剂来才能还原 NO_x 。选择催化还原 (SCR, Selective catalytic reduction) 技术就是在催化剂的作用下,在一定温度下,用外加还原剂的选择性,优先与 NO_x 反应,将其还原为 N_2 和 H_2O ,常用的还原剂有 NH_3 (尿素) 和 HC 。

[0005] 因此,如何开发能同时消除柴油车四种主要污染物:碳烟颗粒, NO_x , CO 和 HC 的催化剂,即四效催化 (FWC, Four-way catalysis) 催化剂迫在眉睫。

[0006] 刘坚等人公开了柴油车尾气四效催化净化技术研究进展,从四效催化转化器和四效催化剂两个方面概述了用于柴油车尾气(主要污染物包括烃类、一氧化碳、颗粒物和氮氧化物)处理的四效催化技术的国内外研究进展情况,并探讨了其主要难点与发展前景(现代化工,柴油车尾气四效催化净化技术研究进展,2008,28(1):35-38)。CN 102909004A 公开了复合型脱硝催化剂及其制备方法和应用,该催化剂以二氧化钛为载体,二氧化铈为主活性组份,三氧化钨为发挥协同效应的次活性组份,其组成表示为 $\text{CeO}_2\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$,其中

二氧化铈的质量含量为 5 ~ 15%，三氧化钨的含量为 2 ~ 8%。

[0007] 由于柴油车最主要的和最难以去除的污染物为碳烟颗粒和 NO_x，因此发展四效催化技术的关键是针对这两种污染物的去除。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种同时消除 NH₃、NO 和碳烟颗粒的复合氧化物催化剂及其制备方法和用途，所述复合氧化物催化剂用于同时消除 NH₃、NO 和碳烟颗粒，能够将碳烟颗粒物燃烧为 CO₂ 的温度、NO 和 NH₃ 转化的温度降低到同一个范围内，同时提高 NO 的转化率和碳烟催化燃烧的活性。

[0009] 为达此目的，本发明采用以下技术方案：

[0010] 本发明的目的之一在于提供一种同时消除 NH₃、NO 和碳烟颗粒的复合氧化物催化剂，所述复合氧化物催化剂为铈钨钛复合氧化物或铈钼钛复合氧化物，所述铈钨钛复合氧化物具有如下组成： $Ce_{1-x}W_xTi_dO_2$ ，其中， $x = 0.005 \sim 0.1$ ，如 0.01、0.02、0.05、0.06、0.07、0.08 或 0.09 等， $d = 0.095 \sim 0.39$ ，如 0.1、0.15、0.2、0.25、0.3 或 0.35 等；所述铈钼钛复合氧化物具有如下组成： $Ce_{1-x}Mo_xTi_dO_2$ ，其中 $x = 0.005 \sim 0.1$ ，如 0.01、0.02、0.05、0.06、0.07、0.08 或 0.09 等， $d = 0.095 \sim 0.39$ ，如 0.1、0.15、0.2、0.25、0.3 或 0.35 等。

[0011] 作为优选的技术方案，所述铈钨钛复合氧化物具有如下组成： $Ce_{1-x}W_xTi_dO_2$ ，其中， $x = 0.005$ ， $d = 0.195$ ；铈钼钛复合氧化物具有如下组成： $Ce_{1-x}Mo_xTi_dO_2$ ，其中， $x = 0.005$ ， $d = 0.195$ 。

[0012] 所述铈钨钛复合氧化物为 CeO₂、WO₃ 和 TiO₂ 的复合物，所述铈钼钛复合氧化物为 CeO₂、MoO₃ 和 TiO₂ 的复合物。

[0013] 采用铈钨钛复合氧化物或铈钼钛复合氧化物作为催化剂同时消除 NH₃、NO 和碳烟颗粒，能够能将碳烟颗粒物燃烧为 CO₂ 的温度、NO 和 NH₃ 转化的温度降低到同一个范围内，同时提高 NO 的转化率和碳烟催化燃烧的活性。

[0014] 本发明的目的之二在于提供一种同时消除 NH₃、NO 和碳烟颗粒的复合氧化物催化剂的制备方法，所述制备方法为：向含有钨源或钼源中的任意一种与钛源及铈源的溶液中加入沉淀剂，之后焙烧，得到复合氧化物催化剂。

[0015] 所述铈源为硝酸铈和 / 或硝酸铈铵。

[0016] 优选地，所述钛源为钛酸四丁酯和 / 或硫酸钛。

[0017] 优选地，所述钨源为钨酸铵。

[0018] 优选地，所述钼源为钼酸铵。

[0019] 所述含有钨源或钼源中的任意一种与钛源及铈源的溶液通过将钨源或钼源中的任意一种与铈源及钛源溶解于去离子水中得到。

[0020] 优选地，所述溶解的温度为 25 ~ 45℃，如 26℃、27℃、28℃、29℃、30℃、32℃、35℃、38℃、40℃ 或 42℃ 等。

[0021] 优选地，所述溶解在搅拌下进行。

[0022] 优选地，所述搅拌的速度为 150 ~ 300r/min，如 160r/min、180r/min、200r/min、230r/min、260r/min、270r/min 或 290r/min。

[0023] 溶液的 pH 值为 9 ~ 11 时，停止加入沉淀剂，如当溶液的 pH 值为 9、10 或 11 时，停

止加入沉淀剂。

[0024] 优选地,所述沉淀剂为氨水、碳酸钠或氢氧化钠中的一种或至少两种的组合,典型但非限制性的组合为:氨水与碳酸钠,氨水与氢氧化钠,氨水、碳酸钠与氢氧化钠等。

[0025] 优选地,所述焙烧的温度为 450 ~ 550℃,如 460℃、480℃、500℃、520℃、530℃或 540℃等。

[0026] 优选地,所述焙烧的时间为 7 ~ 12h,如 8h、9h、10h、11h 或 12h 等。

[0027] 作为优选的技术方案,所述复合氧化物催化剂的制备方法包括如下步骤:

[0028] (1) 将钨源或钼源中的任意一种与铈源及钛源在 25 ~ 45℃条件下溶解于去离子水中,得到混合溶液;

[0029] (2) 向混合溶液中加入沉淀剂,直至溶液的 pH 值为 9 ~ 11;

[0030] (3) 将步骤 (2) 所得溶液在 450 ~ 550℃焙烧 7 ~ 12h,得到复合氧化物催化剂。

[0031] 本发明通过共沉淀法制备复合氧化物催化剂,制备方法简单,制备周期短,成本较低。

[0032] 本发明的目的之三在于提供一种如上所述的复合氧化物催化剂的用途,其用于同时消除 NH₃、NO 和碳烟颗粒中的催化剂。

[0033] 以所述复合氧化物为催化剂,同时消除 NH₃、NO 和碳烟颗粒时,复合氧化物催化剂的质量与碳烟颗粒的质量之比为 10 ~ 30:1,如 12:1、15:1、18:1、20:1、22:1、25:1 或 28:1 等。

[0034] 优选地,在固定床反应器上同时消除 NH₃、NO 和碳烟颗粒。

[0035] 采用上述复合氧化物为催化剂同时消除 NH₃、NO 和碳烟颗粒的方法可为:在连续流动的固定床反应器上,将 0.1g 铈钨钛复合氧化物或铈钼钛复合氧化物与 0.01g 的炭黑混合均匀,然后将混合物装入到石英玻璃管中,管内温度由管式电阻炉和控温仪进行程序升温控制;混合气体模拟真实烟气,混合气体由钢瓶提供,混合气体组成为:C_{NO} = C_{NH₃} = 1000ppm, O₂ = 3% (V/V),平衡气为 N₂,所有气体的总流量为 100mL/min。进出口 NO、NH₃的浓度值由原位红外记录仪 ISFI-5 分析仪在线检测。CO、CO₂浓度也可以由色谱(北京分析仪器厂 SP-3420 型)在线检测。NO 转化率的具体计算公式如下:

$$[0036] \quad \frac{NO_{in} - NO_{out}}{NO_{in}} \times 100\%$$

[0037] 其中,NO_{in}为进口的 NO 浓度(单位:ppm),NO_{out}为出口 NO 浓度(单位:ppm)。

[0038] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0039] 本发明以铈钨钛复合氧化物或铈钼钛复合氧化物为催化剂同时消除 NH₃、NO 和碳烟颗粒,所述铈钨钛复合氧化物或铈钼钛复合氧化物能够能将碳烟颗粒物燃烧为 CO₂的温度、NO 和 NH₃转化的温度降低到同一个范围内(200-550℃时,NO 的转化率可达到 80%以上,碳烟燃烧的峰值温度可降低至 458℃),同时提高 NO 的转化率(最高达 100%)和碳烟催化燃烧的活性(碳烟燃烧的峰值温度可降低为 458℃);

[0040] 本发明提供的同时消除 NH₃、NO 和碳烟颗粒的方法简单,制备周期短,催化剂成本较低;

[0041] 本发明提供的同时消除 NH₃、NO 和碳烟颗粒物的催化剂活性好,适用于柴油车尾气中 NO_x 和碳烟颗粒的去除,应用前景较好。

附图说明

[0042] 图 1 是实施例 1 制得的 $Ce_{0.8}W_{0.005}Ti_{0.195}O_2$ 催化剂的 XRD 图。

[0043] 图 2 是实施例 2 制得的 $Ce_{0.8}Mo_{0.1}Ti_{0.1}O_2$ 催化剂的 XRD 图。

[0044] 图 3 是实施例 1 制得的 $Ce_{0.8}W_{0.005}Ti_{0.195}O_2$ 催化剂的用于同时消除 NH_3 、NO 和碳烟颗粒物的 NO 转化率曲线图。

[0045] 图 4 是实施例 1 制得的 $Ce_{0.8}W_{0.005}Ti_{0.195}O_2$ 催化剂的用于同时消除 NH_3 、NO 和碳烟颗粒物的碳烟燃烧曲线图。

[0046] 图 5 是实施例 2 制得的 $Ce_{0.8}Mo_{0.1}Ti_{0.1}O_2$ 催化剂的用于同时消除 NH_3 、NO 和碳烟颗粒物的 NO 转化率曲线图。

[0047] 图 6 是实施例 2 制得的 $Ce_{0.8}Mo_{0.1}Ti_{0.1}O_2$ 催化剂的用于同时消除 NH_3 、NO 和碳烟颗粒物的碳烟消除曲线图。

[0048] 图 7 是实施例 3 制得的 $Ce_{0.7}W_{0.03}Ti_{0.27}O_2$ 催化剂用于同时消除 NH_3 、NO 和碳烟颗粒物的 NO 转化率曲线图。

[0049] 图 8 是实施例 3 制得的 $Ce_{0.7}W_{0.03}Ti_{0.27}O_2$ 催化剂用于同时消除 NH_3 、NO 和碳烟颗粒物的碳烟燃烧曲线图。

[0050] 图 9 是实施例 4 制得的 $Ce_{0.6}Mo_{0.01}Ti_{0.39}O_2$ 催化剂用于同时消除 NH_3 、NO 和碳烟颗粒物的 NO 转化率曲线图。

[0051] 图 10 是实施例 4 制得的 $Ce_{0.6}Mo_{0.01}Ti_{0.39}O_2$ 催化剂用于同时消除 NH_3 、NO 和碳烟颗粒物的碳烟燃烧曲线图。

具体实施方式

[0052] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0053] 实施例 1： $Ce_{0.8}W_{0.005}Ti_{0.195}O_2$ 催化剂的制备

[0054] 将 17.5g 硝酸铈铵、0.027g 钛酸四丁酯和 0.61g 钨酸铵在 25℃ 条件下溶解到 20mL 去离子水中，在转速为 150r/min 条件下强力搅拌，得到混合溶液，向混合溶液中加入氨水直至溶液的 pH = 9，将所得溶液在马弗炉中 450℃ 焙烧 7h，得到 $Ce_{0.8}W_{0.005}Ti_{0.195}O_2$ 催化剂。

[0055] 利用 X 射线衍射仪（日本岛津公司 XRD-6000 型）对实施例 1 制得的 $Ce_{0.8}W_{0.005}Ti_{0.195}O_2$ 催化剂进行表征，结果如图 1 所示。从图中可以看出，主相为 CeO_2 相，没有出现分峰现象，并且未出现 W 和 Ti 的衍射峰，说明 W 和 Ti 的衍射峰高度分散在 CeO_2 表面或者是已融入 CeO_2 中形成固溶体。

[0056] 利用实施例 1 制得的 $Ce_{0.8}W_{0.005}Ti_{0.195}O_2$ 催化剂同时消除 NH_3 、NO 和碳烟颗粒物：

[0057] 在连续流动的固定床反应器上，将 0.2g $Ce_{0.8}W_{0.005}Ti_{0.195}O_2$ 催化剂与 0.01g 的炭黑混合均匀，然后将混合物装入到石英玻璃管中，管内温度由管式电阻炉和控温仪进行程序升温控制；混合气体模拟真实烟气，混合气体由钢瓶提供，混合气体组成为： $C_{NO} = C_{NH_3} = 1000ppm$ ， $O_2 = 3\%$ (V/V)，平衡气为 N_2 ，所有气体的总流量为 100mL/min。

[0058] 进出口 NO、 NH_3 的浓度值由原位红外记录仪 ISFI-5 分析仪在线检测。CO、 CO_2 浓度也可以由色谱在线检测。

[0059] NO 转化率的具体计算公式如下：

$$[0060] \quad \frac{\text{NO}_{\text{in}} - \text{NO}_{\text{out}}}{\text{NO}_{\text{in}}} \times 100\%$$

[0061] 其中, NO_{in} 为进口的 NO 浓度 (单位 :ppm), NO_{out} 为出口 NO 浓度 (单位 :ppm)。

[0062] $\text{Ce}_{0.8}\text{W}_{0.005}\text{Ti}_{0.195}\text{O}_2$ 催化剂同时消除 NH_3 、NO 和碳烟颗粒过程中的 NO 转化率和 CO_2 的浓度如图 3 和图 4 所示。从图中可以看出, NO 的最大转化率能达到 100%, 在 250 ~ 550℃ 时 NO 的转化率均在 100%; 同时, $\text{Ce}_{0.8}\text{W}_{0.005}\text{Ti}_{0.195}\text{O}_2$ 催化剂催化碳烟燃烧的峰值温度为 458℃, 此温度和纯碳烟燃烧的峰值温度 585℃ 相比大大降低。

[0063] 实施例 2 : $\text{Ce}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 催化剂的制备

[0064] 将 13.8g 的硝酸铈、0.1g 的硫酸钛和 0.8g 钼酸铵在 35℃ 条件下溶解到 20mL 去离子水中, 在转速为 200r/min 条件下强力搅拌, 得到混合溶液, 向混合溶液中加入碳酸钠直至溶液的 pH = 10, 将所得溶液在马弗炉中 500℃ 焙烧 8h, 得到 $\text{Ce}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 催化剂。

[0065] 利用 X 射线衍射仪 (日本岛津公司 XRD-6000 型) 对实施例 2 制得的 $\text{Ce}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 催化剂进行表征, 结果如图 2 所示。从图中可以看出, 主相为 CeO_2 相, 没有出现分峰现象, 并且未出现 Mo 和 Ti 的衍射峰, 说明 Mo 和 Ti 的衍射峰高度分散在 CeO_2 表面或者是已融入 CeO_2 中形成固溶体。

[0066] 利用实施例 2 制得的 $\text{Ce}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 催化剂同时消除 NH_3 、NO 和碳烟颗粒物：

[0067] 在连续流动的固定床反应器上, 将 0.1g $\text{Ce}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 催化剂与 0.01g 的炭黑混合均匀, 然后将混合物装入到石英玻璃管中, 管内温度由管式电阻炉和控温仪进行程序升温控制; 混合气体模拟真实烟气, 混合气体由钢瓶提供, 混合气体组成为 : $\text{C}_{\text{NO}} = \text{C}_{\text{NH}_3} = 1000\text{ppm}$, $\text{O}_2 = 3\%$ (V/V), 平衡气为 N_2 , 所有气体的总流量为 100mL/min。

[0068] 进出口 NO、 NH_3 的浓度值由原位红外记录仪 ISFI-5 分析仪在线检测。CO、 CO_2 浓度也可以由色谱在线检测。

[0069] NO 转化率的具体计算公式如下：

$$[0070] \quad \frac{\text{NO}_{\text{in}} - \text{NO}_{\text{out}}}{\text{NO}_{\text{in}}} \times 100\%$$

[0071] 其中, NO_{in} 为进口的 NO 浓度 (单位 :ppm), NO_{out} 为出口 NO 浓度 (单位 :ppm)。

[0072] $\text{Ce}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 催化剂同时消除 NH_3 、NO 和碳烟颗粒过程中的 NO 转化率和 CO_2 的浓度如图 5 和图 6 所示。从图中可以看出, NO 的最大转化率能达到 85%, 在 350 ~ 550℃ 时 NO 的转化率均在 85%; 同时, $\text{Ce}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 催化剂催化碳烟燃烧的峰值温度为 460℃, 此温度和纯碳烟燃烧的峰值温度 585℃ 相比大大降低。

[0073] 实施例 3 : $\text{Ce}_{0.7}\text{W}_{0.03}\text{Ti}_{0.27}\text{O}_2$ 催化剂的制备

[0074] 将 15.3g 的硝酸铈、2.6g 的硫酸钛和 3.7g 钨酸铵在 35℃ 条件下溶解到 20mL 去离子水中, 在转速为 250r/min 条件下强力搅拌, 得到混合溶液, 向混合溶液中加入氨水直至溶液的 pH = 10, 将所得溶液在马弗炉中 550℃ 焙烧 10h, 得到 $\text{Ce}_{0.7}\text{W}_{0.03}\text{Ti}_{0.27}\text{O}_2$ 催化剂。

[0075] 利用实施例 3 制得的 $\text{Ce}_{0.7}\text{W}_{0.03}\text{Ti}_{0.27}\text{O}_2$ 催化剂同时消除 NH_3 、NO 和碳烟颗粒物：

[0076] 在连续流动的固定床反应器上, 将 0.1g $\text{Ce}_{0.7}\text{W}_{0.03}\text{Ti}_{0.27}\text{O}_2$ 催化剂与 0.01g 的炭黑混合均匀, 然后将混合物装入到石英玻璃管中, 管内温度由管式电阻炉和控温仪进行程序升温控制; 混合气体模拟真实烟气, 混合气体由钢瓶提供, 混合气体组成为 : $\text{C}_{\text{NO}} = \text{C}_{\text{NH}_3} =$

1000ppm $O_2 = 3\%$ (V/V), 平衡气为 N_2 , 所有气体的总流量为 100mL/min。

[0077] 进出口 NO 、 NH_3 的浓度值由原位红外记录仪 ISFI-5 分析仪在线检测。 CO 、 CO_2 浓度也可以由色谱在线检测。

[0078] NO 转化率的具体计算公式如下：

$$[0079] \quad \frac{NO_{in} - NO_{out}}{NO_{in}} \times 100\%$$

[0080] 其中, NO_{in} 为进口的 NO 浓度 (单位 :ppm), NO_{out} 为出口 NO 浓度 (单位 :ppm)。

[0081] $Ce_{0.7}W_{0.03}Ti_{0.27}O_2$ 催化剂同时消除 NH_3 、 NO 和碳烟颗粒过程中的 NO 转化率和 CO_2 的浓度如图 7 和图 8 所示。从图中可以看出, NO 的最大转化率能达到 80%, 在 250 ~ 450°C 时 NO 的转化率均在 60% 以上; 同时, $Ce_{0.7}W_{0.03}Ti_{0.27}O_2$ 催化剂催化碳烟燃烧的峰值温度为 464°C, 此温度和纯碳烟燃烧的峰值温度 585°C 相比大大降低。

[0082] 实施例 4 : $Ce_{0.6}Mo_{0.01}Ti_{0.39}O_2$ 催化剂的制备

[0083] 将 10.4g 的硝酸铈、5.3g 的钛酸四丁酯和 0.08g 钼酸铵在 45°C 条件下溶解到 20mL 去离子水中, 在转速为 300r/min 条件下强力搅拌, 得到混合溶液, 向混合溶液中加入氢氧化钠直至溶液的 $pH = 11$, 将所得溶液在马弗炉中 550°C 焙烧 12h, 得到 $Ce_{0.6}Mo_{0.01}Ti_{0.39}O_2$ 催化剂。

[0084] 利用实施例 4 制得的 $Ce_{0.6}Mo_{0.01}Ti_{0.39}O_2$ 催化剂同时消除 NH_3 、 NO 和碳烟颗粒物：

[0085] 在连续流动的固定床反应器上, 将 0.3g $Ce_{0.6}Mo_{0.01}Ti_{0.39}O_2$ 催化剂与 0.01g 的炭黑混合均匀, 然后将混合物装入到石英玻璃管中, 管内温度由管式电阻炉和控温仪进行程序升温控制; 混合气体模拟真实烟气, 混合气体由钢瓶提供, 混合气体组成为 : $C_{NO} = C_{NH_3} = 1000ppm$, $O_2 = 3\%$ (V/V), 平衡气为 N_2 , 所有气体的总流量为 100mL/min。

[0086] 进出口 NO 、 NH_3 的浓度值由原位红外记录仪 ISFI-5 分析仪在线检测。 CO 、 CO_2 浓度也可以由色谱在线检测。

[0087] NO 转化率的具体计算公式如下：

$$[0088] \quad \frac{NO_{in} - NO_{out}}{NO_{in}} \times 100\%$$

[0089] 其中, NO_{in} 为进口的 NO 浓度 (单位 :ppm), NO_{out} 为出口 NO 浓度 (单位 :ppm)。

[0090] $Ce_{0.6}Mo_{0.01}Ti_{0.39}O_2$ 催化剂同时消除 NH_3 、 NO 和碳烟颗粒过程中的 NO 转化率和 CO_2 的浓度如图 9 和图 10 所示。从图中可以看出, NO 的最大转化率能达到 100%, 在 200 ~ 450°C 时 NO 的转化率均在 80% 以上, 同时, $Ce_{0.6}Mo_{0.01}Ti_{0.39}O_2$ 催化剂催化碳烟燃烧的峰值温度为 474°C, 此温度和纯碳烟燃烧的峰值温度 585°C 相比明显降低。

[0091] 申请人声明, 以上所述仅为本发明的具体实施方式, 但本发明的保护范围并不局限于此, 所属技术领域的技术人员应该明了, 任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内, 可轻易想到的变化或替换, 均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

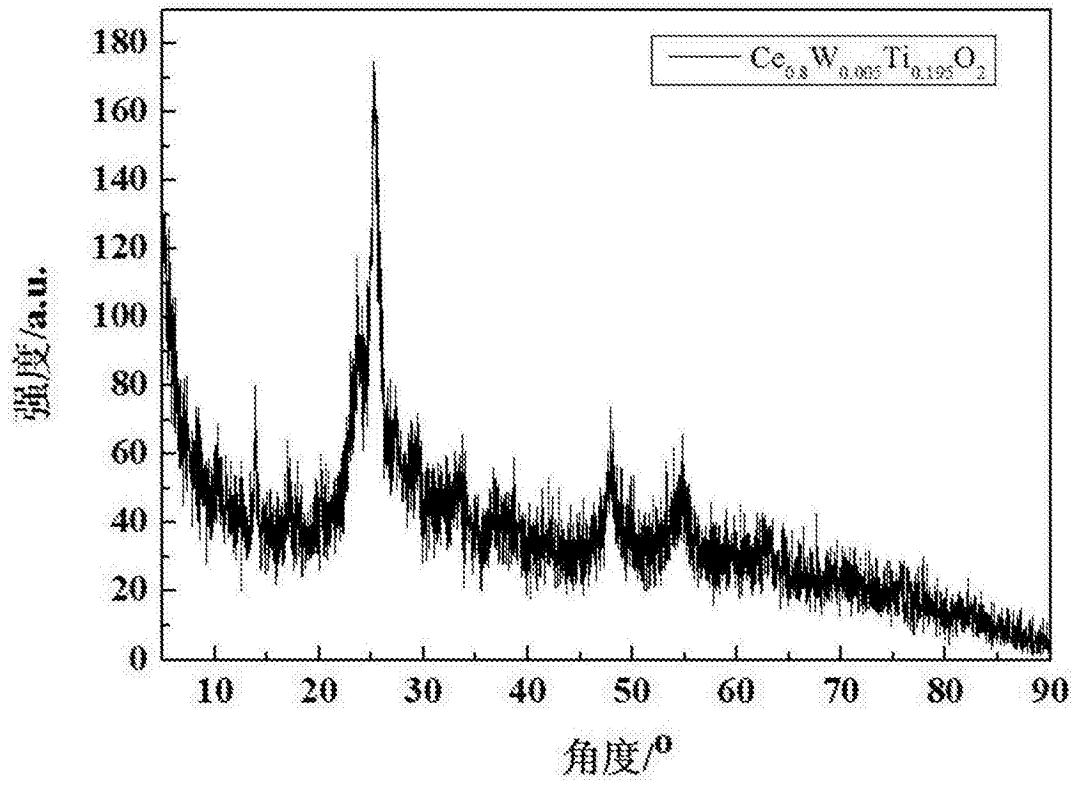


图 1

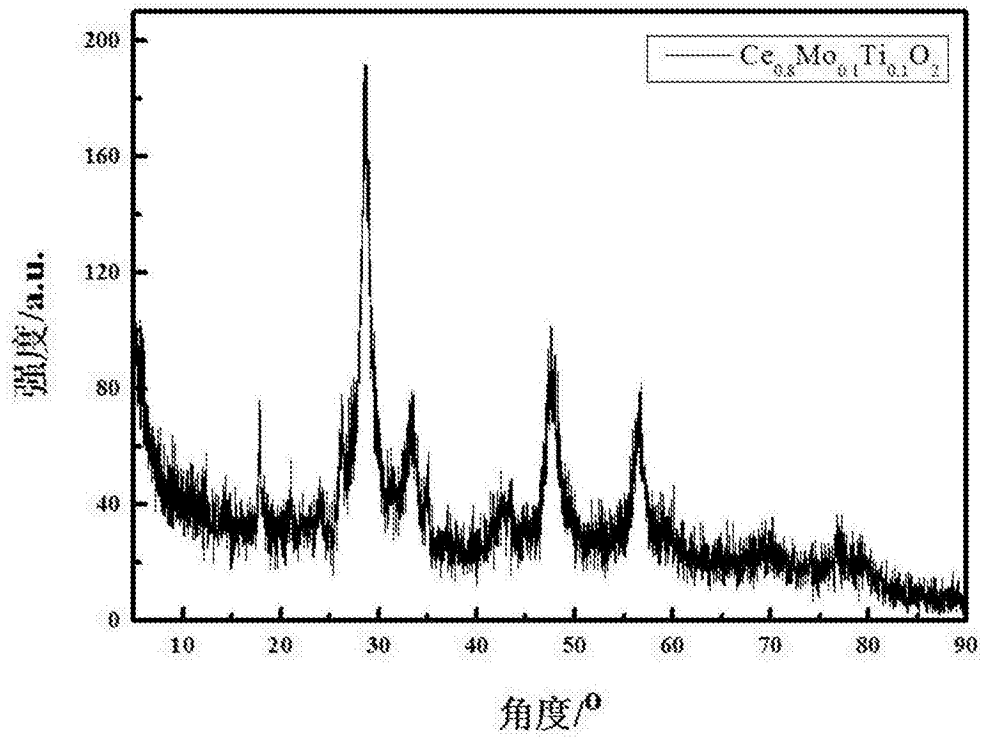


图 2

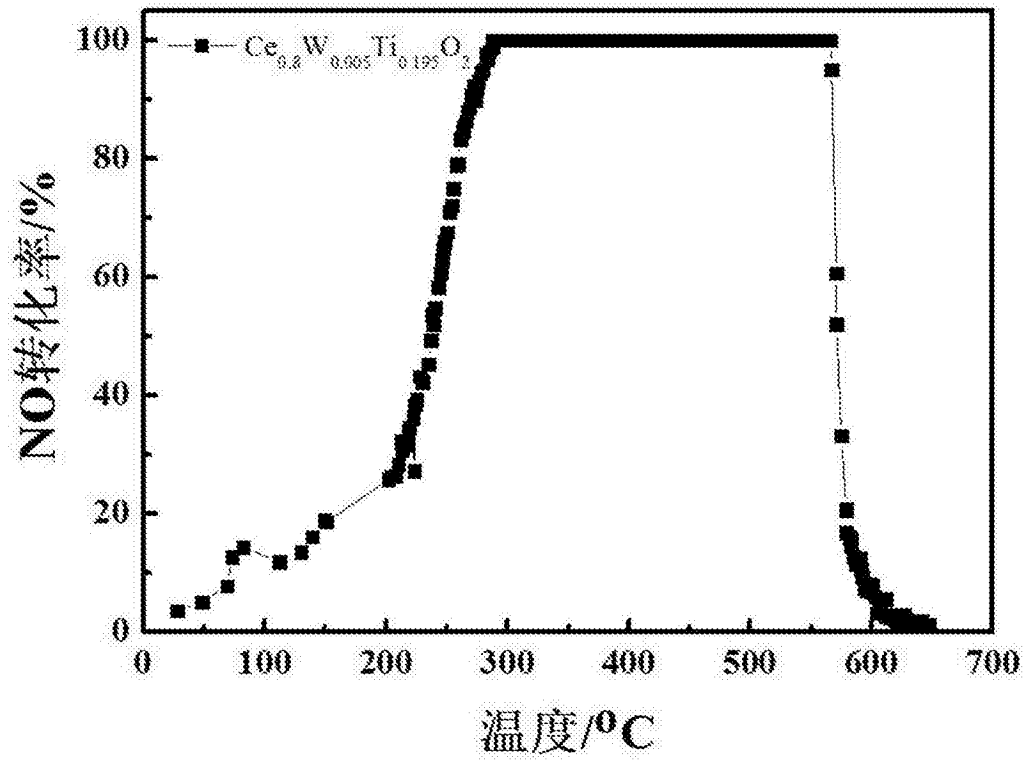


图 3

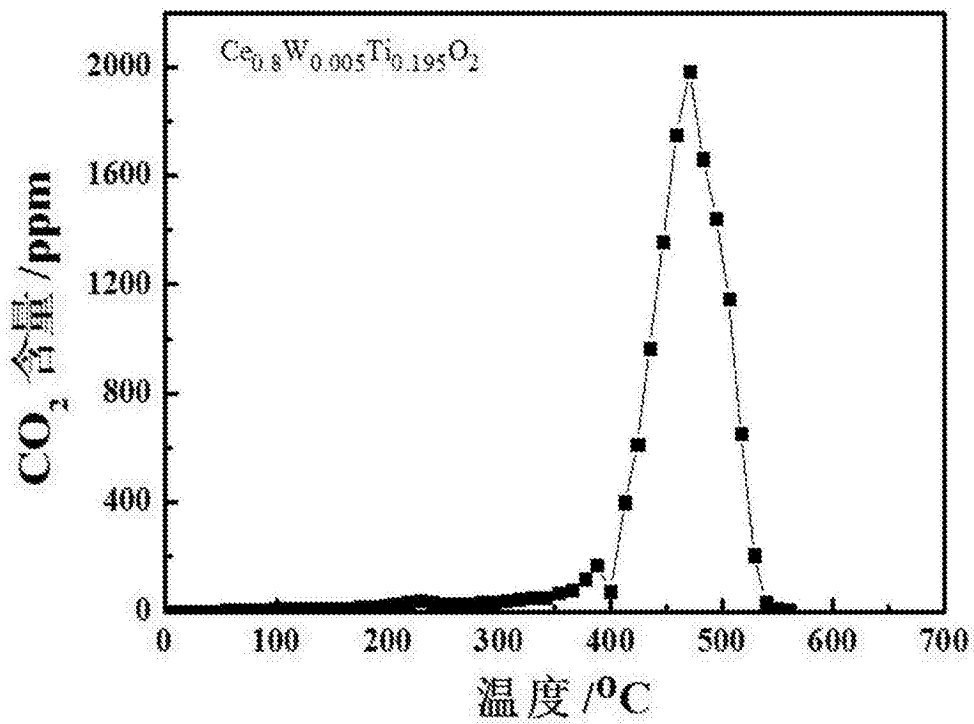


图 4

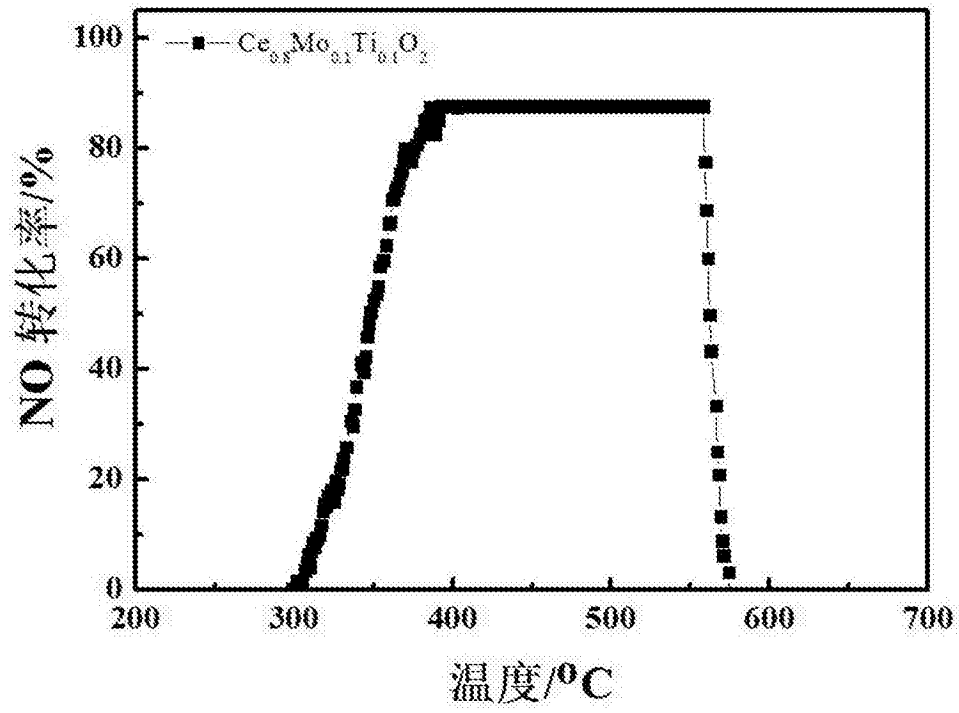


图 5

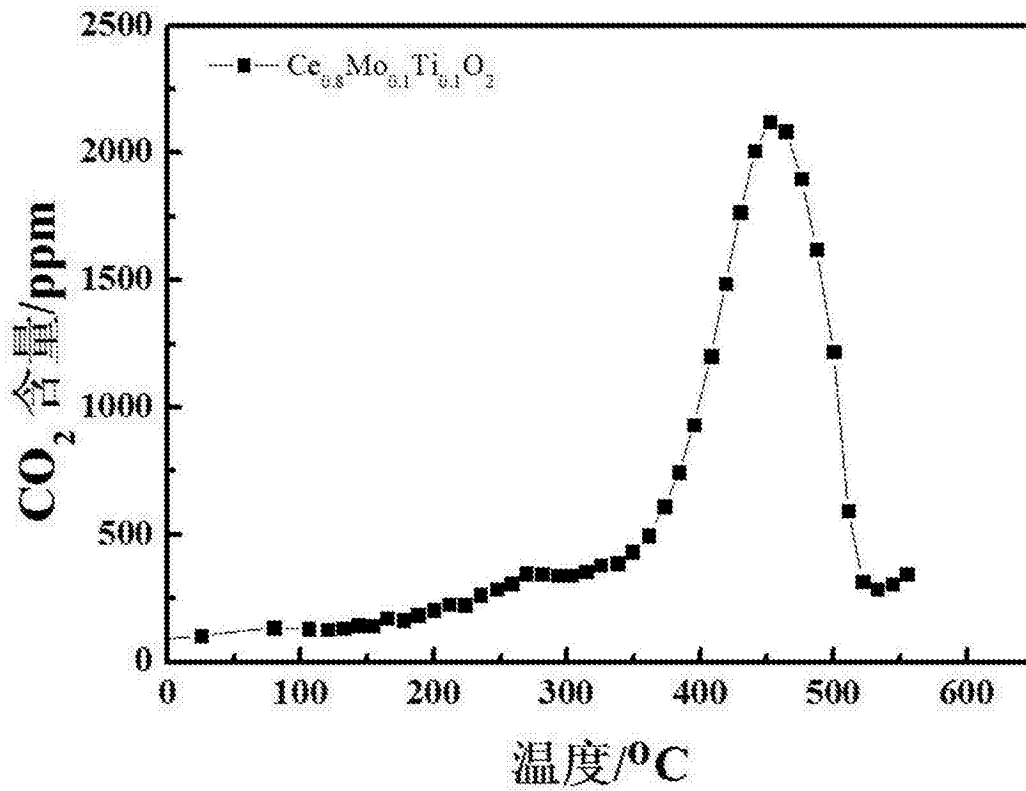


图 6

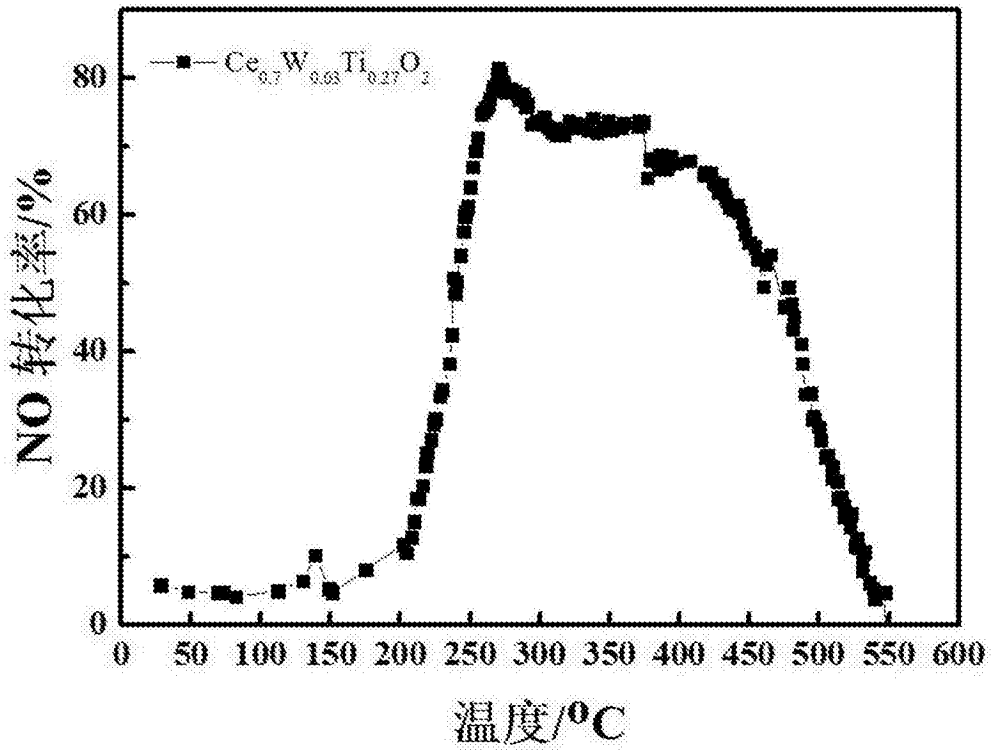


图 7

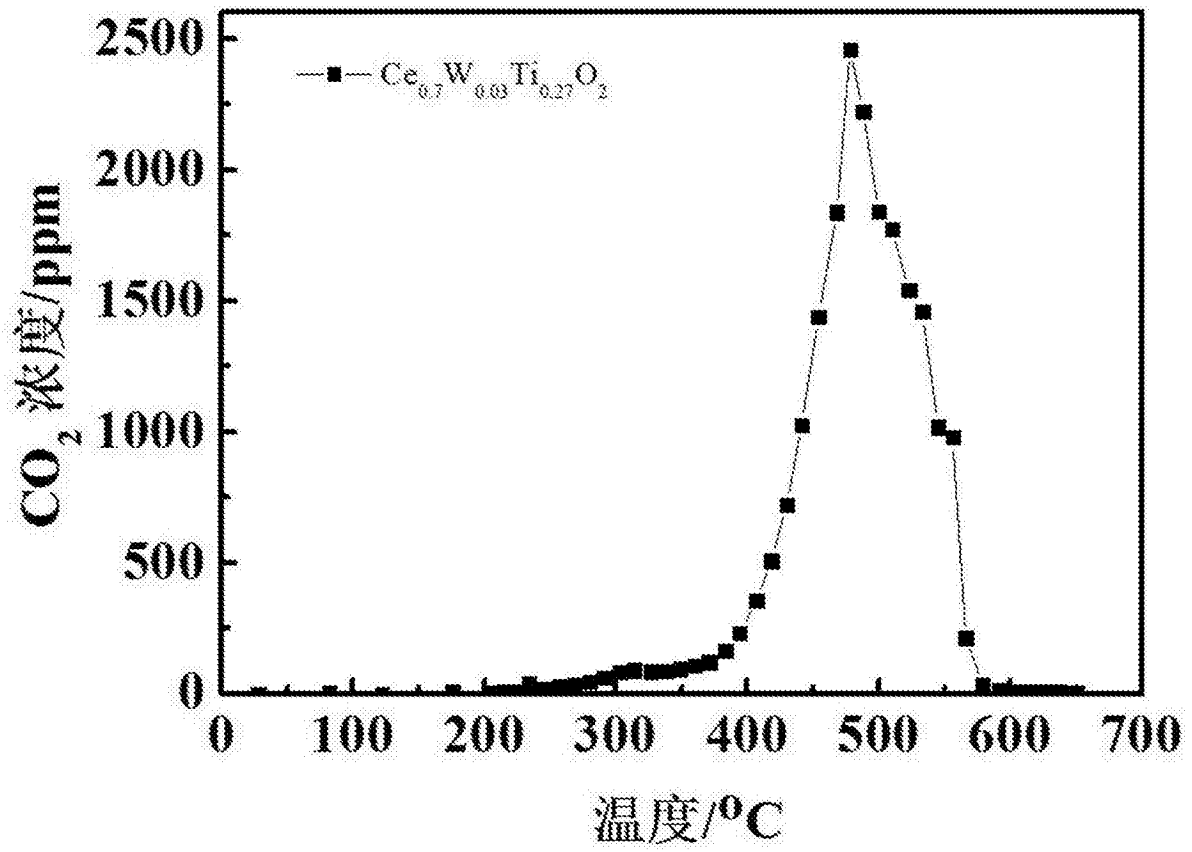


图 8

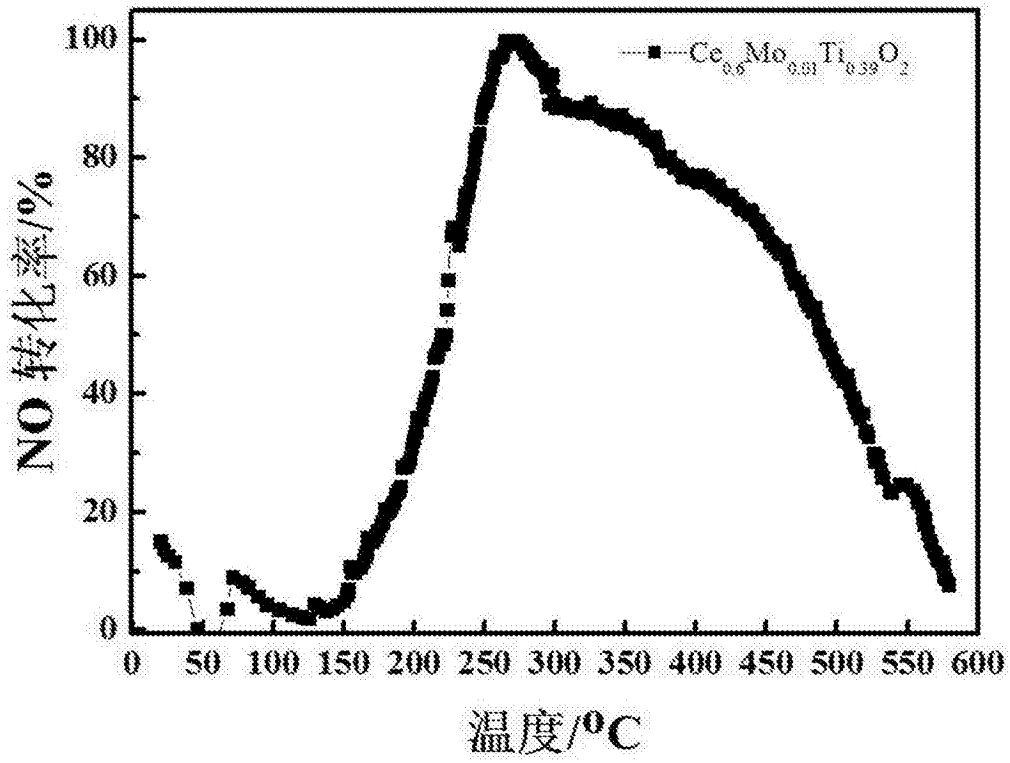


图 9

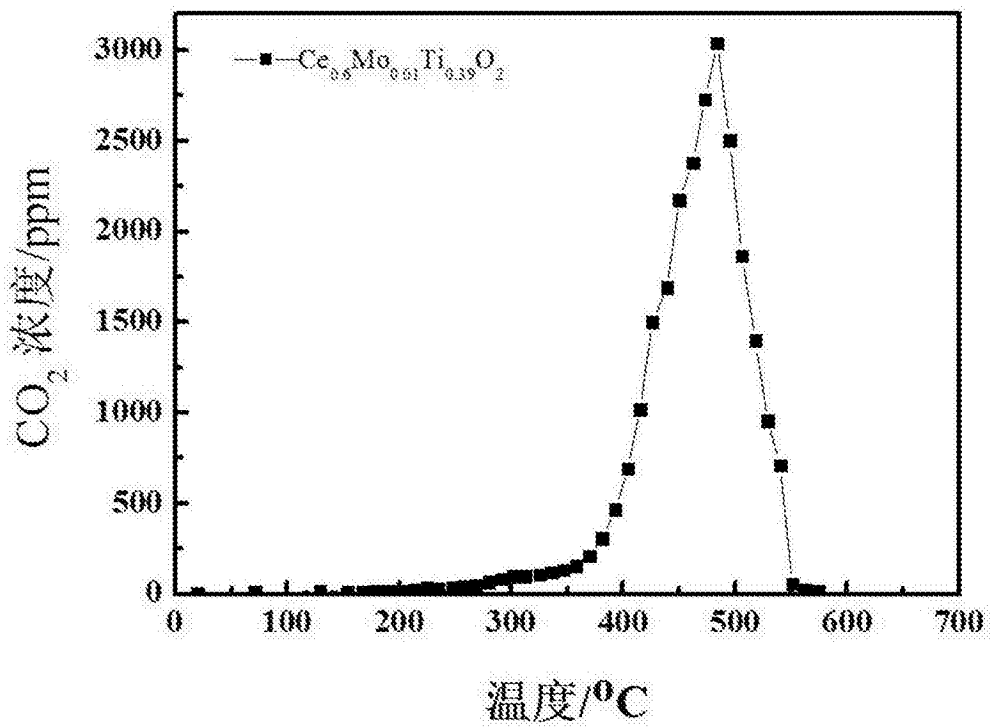


图 10