



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109248692 A

(43)申请公布日 2019.01.22

(21)申请号 201810958678.9

(22)申请日 2018.08.22

(71)申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路  
253号

(72)发明人 张秋林 唐彤 刘昕 张腾飞  
孙梦晗

(51)Int.Cl.

*B01J 23/889*(2006.01)

*B01D 53/86*(2006.01)

*B01D 53/54*(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

一种氰化氢水解增效催化剂的制备方法及应用

(57)摘要

本发明涉及一种氰化氢水解增效催化剂的制备方法及应用,属于催化剂技术领域。本发明以 $\beta$ - $MnO_2$ 为载体,采用水相法在 $\beta$ - $MnO_2$ 载体表面形成 $Fe_2O_3$ 得到中间体 $Fe_2O_3/\beta$ - $MnO_2$ ,再利用气相升华法在中间体 $Fe_2O_3/\beta$ - $MnO_2$ 表面沉积均匀的 $TiO_2$ 薄膜,得到多级结构的 $TiO_2/Fe_2O_3/\beta$ - $MnO_2$ 催化剂。本发明的多级 $TiO_2/Fe_2O_3/\beta$ - $MnO_2$ 催化剂界面具有较好的HCN催化水解活性,水解产物 $NH_3$ 和CO随后在 $Fe_2O_3/\beta$ - $MnO_2$ 界面被高效催化氧化,进一步促进HCN水解平衡反应右移动,提高HCN水解效率。

1. 一种氰化氢水解增效催化剂的制备方法,其特征在于,具体步骤为:

(1) 将 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KClO}_3$ 溶解到去离子水中得到反应体系溶液,反应体系溶液置于温度为 $140\sim 180^\circ\text{C}$ 条件下反应 $12\sim 16\text{h}$ ,过滤、洗涤、干燥得到固体A;

(2) 将步骤(1)干燥的固体A置于去离子水中浸泡处理 $30\sim 60\text{min}$ ,固液分离,将固体置于温度为 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 条件下焙烧 $4\sim 5\text{h}$ 即得 $\beta\text{-MnO}_2$ 载体;

(3) 将 $\text{FeCl}_3$ 和步骤(2)的 $\beta\text{-MnO}_2$ 载体混合并研磨得到混合粉末B;

(4) 将步骤(3)的混合粉末B加入到去离子水中,逐滴滴加氨水调节溶液pH值为 $9\sim 10$ 并反应 $30\sim 60\text{min}$ ,固液分离,洗涤固体至中性,干燥,然后匀速升温至温度为 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 并恒温焙烧 $3\sim 5\text{h}$ 得到中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ ;

(5) 配制钛酸四丁酯/乙醇混合溶液;

(6) 将步骤(4)的中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 加入到混合溶液A中,其中混合溶液A为乙醇和去离子水的混合溶液,搅拌 $0.5\sim 1.5\text{h}$ 并超声处理 $1\sim 2\text{h}$ ,再逐滴滴加步骤(5)的钛酸四丁酯/乙醇混合溶液并反应 $10\sim 12\text{h}$ ,固液分离,采用去离子水洗涤固体,烘干得到固体C;

(7) 在氮气氛围、温度为 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 条件下步骤(6)的固体C沉积反应 $2\sim 2.5\text{h}$ 然后置于温度为 $500\sim 550^\circ\text{C}$ 条件下焙烧 $3\sim 5\text{h}$ 即得多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂。

2. 根据权利要求1所述氰化氢水解增效催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)反应体系溶液中 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 $0.1\sim 0.12\text{mol/L}$ , $\text{KClO}_3$ 的浓度为 $0.12\sim 0.15\text{mol/L}$ 。

3. 根据权利要求1所述氰化氢水解增效催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(3)混合粉末B中 $\text{FeCl}_3$ 与 $\beta\text{-MnO}_2$ 载体的质量比为 $0.1\sim 0.5:1$ 。

4. 根据权利要求1所述氰化氢水解增效催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(4)混合粉末B与去离子水的固液比 $g:L$ 为 $10\sim 20:1$ ,匀速升温的升温速率为 $2\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

5. 根据权利要求1所述氰化氢水解增效催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(5)中钛酸四丁酯/乙醇混合溶液中钛酸四丁酯的浓度为 $0.1\sim 0.2\text{mol/L}$ 。

6. 根据权利要求1所述氰化氢水解增效催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(6)中混合溶液A中乙醇和去离子水的体积比为 $10\sim 20:1$ ,中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 与混合溶液A的固液比 $g:L$ 为 $20\sim 40:1$ ,钛酸四丁酯与中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 的质量比为 $0.2\sim 0.5:1$ 。

7. 权利要求1~6任一项所述氰化氢水解增效催化剂的制备方法所制备的多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂。

8. 权利要求7所述多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂在氰化氢水解增效中的应用。

## 一种氰化氢水解增效催化剂的制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种氰化氢水解增效催化剂的制备方法,属于催化剂制备领域。

### 背景技术

[0002] 目前国内外HCN气体净化方法主要有吸附法、吸收法、催化氧化法、燃烧法和催化水解法。吸收法现将含有HCN的废气通入碱液进行吸收生产CN<sup>-</sup>,然后对吸收液中的CN<sup>-</sup>进行处理,如专利CN10173057A及专利4505881,但这些方法费用昂贵且易造成二次污染,具有较大的环境风险;吸附法是采用吸附剂通过物理、化学吸附去除HCN,如专利CN101336752A发明了一种纤维基材吸附烟气中的HCN,但由于吸附容量的限制,吸附剂只能吸附少量HCN气体,且选择性较低;气固催化氧化法是指在一定温度和压力下催化剂吸附HCN后,在催化剂表面发生催化氧化反应,把HCN分子氧化为N<sub>2</sub>或NO<sub>x</sub>等低毒、低污染的物质,专利CN1404904A发明了一种负载贵金属铂、铑到载体上催化氧化去除HCN的方法,有效降低HCN催化氧化温度和能耗,但贵金属的负载量太大,增加催化剂生产成本;燃烧法是指通过热氧化作用将废气中的HCN转化为无害或易于后续处理和回收利用的物质的方法,专利CN1462652A、CN1416950A发明了直接催化燃烧净化HCN的方法,然而其具有使用条件苛刻及催化剂易被污染等缺点;催化水解法是指HCN气体与水汽在合适的催化剂作用下发生水解反应,生成CO和NH<sub>3</sub>等易于后续处理的低毒物质,如专利CN103657655A发明了一种催化水解HCN的催化剂,但催化剂在制备过程中需在超临界及亚临界状态处理,且在300℃才能实现HCN90%以上的去除。

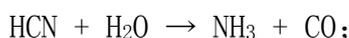
[0003] HCN直接催化氧化达完全转化需高温条件,易产生副产物NO<sub>x</sub>,且CN<sup>-</sup>离子具有强络合性,易与贵金属催化剂络合合成络合物,导致催化剂的活性组分流失而失活,且成本高昂。

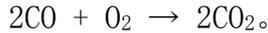
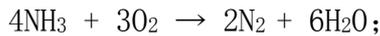
### 发明内容

[0004] 本发明针对现有技术的不足,提供一种氰化氢水解增效催化剂的制备方法,本发明以β-MnO<sub>2</sub>为载体,采用水相法在β-MnO<sub>2</sub>载体表面形成Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>得到中间体Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>,再利用气相升华法在中间体Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>表面沉积均匀的TiO<sub>2</sub>薄膜,得到多级结构TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>催化剂。本发明的多级TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>催化剂的TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面具有较好的HCN催化水解活性,使剧毒气体HCN先催化水解生成NH<sub>3</sub>和CO,水解产物NH<sub>3</sub>和CO在催化剂的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>界面被高效催化氧化,且在微氧条件下即可氧化生成N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>无害气体,水解产物NH<sub>3</sub>和CO催化氧化消耗进一步促进HCN水解平衡反应右移动,提高HCN水解效率。

[0005] 本发明的催化剂可催化水解再氧化可以实现HCN气体的深度净化,处理气体高效无害,水解产物NH<sub>3</sub>、CO在微氧条件下便能反应,即废气中的HCN杂质在催化剂的作用下能够在工业生产过程中被净化。

[0006] 反应机理:





[0007] 一种氰化氢水解增效催化剂的制备方法,具体步骤为:

(1)将 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KClO}_3$ 溶解到去离子水中得到反应体系溶液,反应体系溶液置于温度为 $140\sim 180^\circ\text{C}$ 条件下反应 $12\sim 16\text{h}$ ,过滤、洗涤、干燥得到固体A;

(2)将步骤(1)干燥的固体A置于去离子水中浸泡处理 $30\sim 60\text{min}$ ,固液分离,将固体置于温度为 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 条件下焙烧 $4\sim 5\text{h}$ 即得 $\beta\text{-MnO}_2$ 载体;

(3)将 $\text{FeCl}_3$ 和步骤(2)的 $\beta\text{-MnO}_2$ 载体混合并研磨得到混合粉末B;

(4)将步骤(3)的混合粉末B加入到去离子水中,逐滴滴加氨水调节溶液pH值为 $9\sim 10$ 并反应 $30\sim 60\text{min}$ ,固液分离,洗涤固体至中性,干燥,然后匀速升温至温度为 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 并恒温焙烧 $3\sim 5\text{h}$ 得到中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ ;

(5)配制钛酸四丁酯/乙醇混合溶液;

(6)将步骤(4)的中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 加入到混合溶液A中,其中混合溶液A为乙醇和去离子水的混合溶液,搅拌 $0.5\sim 1.5\text{h}$ 并超声处理 $1\sim 2\text{h}$ ,再逐滴滴加步骤(5)的钛酸四丁酯/乙醇混合溶液并反应 $10\sim 12\text{h}$ ,固液分离,采用去离子水洗涤固体,烘干得到固体C;

(7)在氮气氛围、温度为 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 条件下步骤(6)的固体C沉积反应 $2\sim 2.5\text{h}$ 然后置于温度为 $500\sim 550^\circ\text{C}$ 条件下焙烧 $3\sim 5\text{h}$ 即得多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂。

[0008] 所述步骤(1)反应体系溶液中 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 $0.1\sim 0.12\text{mol/L}$ , $\text{KClO}_3$ 的浓度为 $0.12\sim 0.15\text{mol/L}$ ;

所述步骤(3)混合粉末B中 $\text{FeCl}_3$ 与 $\beta\text{-MnO}_2$ 载体的质量比为 $0.1\sim 0.5:1$ ;

所述步骤(4)混合粉末B与去离子水的固液比 $g:L$ 为 $10\sim 20:1$ ,匀速升温的升温速率为 $2\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ ;

所述步骤(5)中钛酸四丁酯/乙醇混合溶液中钛酸四丁酯的浓度为 $0.1\sim 0.2\text{mol/L}$ ;

所述步骤(6)中混合溶液A中乙醇和去离子水的体积比为 $10\sim 20:1$ ,中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 与混合溶液A的固液比 $g:L$ 为 $20\sim 40:1$ ,钛酸四丁酯与中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 的质量比为 $0.2\sim 0.5:1$ ;

本发明的另一目的是提供所述氰化氢水解增效催化剂的制备方法所制备的多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂;

本发明所述多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂可用于氰化氢的水解增效。

[0009] 本发明的有益效果:

(1)本发明的多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂的 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 界面具有较好的HCN催化水解活性,使剧毒气体HCN先催化水解生成 $\text{NH}_3$ 和 $\text{CO}$ ,水解产物 $\text{NH}_3$ 和 $\text{CO}$ 在催化剂的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 界面被高效催化氧化,且在微氧条件下即可氧化生成 $\text{N}_2$ 和 $\text{CO}_2$ 无害气体,水解产物 $\text{NH}_3$ 和 $\text{CO}$ 催化氧化消耗进一步促进HCN水解平衡反应右移动,提高HCN水解效率;

(2)本发明的多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂通过HCN先水解反应与水解产物催化氧化的多功能耦合,在同一催化剂体系中实现不同反应的同时进行,降低反应温度;

(3)本发明的多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂具有高氧化性能,一步催化HCN水解氧化,实现HCN的无害化处理。

## 附图说明

- [0010] 图1为多级TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>催化剂的示意图；  
图2为实施例1、对比例1~3催化剂活性对比图；  
图3为实施例1~8多级TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>催化剂活性对比图。

## 具体实施方式

[0011] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细说明,但本发明的保护范围并不限于所述内容。

[0012] 对比例1:

(1)将MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O和KClO<sub>3</sub>溶解到去离子水中得到反应体系溶液,其中反应体系溶液中MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O的浓度为0.1mol/L,KClO<sub>3</sub>的浓度为0.12mol/L;反应体系溶液置于温度为180℃条件下水热反应12h过滤、洗涤、干燥得到固体A;

(2)将步骤(1)干燥的固体A置于去离子水中浸泡处理30min,固液分离,将固体置于温度为500℃条件下焙烧5h即得β-MnO<sub>2</sub>载体;

催化活性测试:称取50mg纯β-MnO<sub>2</sub>载体放入固定床微型石英反应器中,向反应器中通入10ppmHCN和1%H<sub>2</sub>O,从200℃程序升温至350℃测试催化剂活性,间隔50℃,每个温度点稳定30min,结果见表1,从表1可知,纯β-MnO<sub>2</sub>载体催化HCN水解氧化,在温度为200℃时,HCN水解氧化的转化率为11%,在温度为250℃时,HCN水解氧化的转化率为33%,在温度为300℃时,HCN水解氧化的转化率为40%,在温度为350℃时,HCN水解氧化的转化率为69%。

[0013] 对比例2:

(1)将MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O和KClO<sub>3</sub>溶解到去离子水中得到反应体系溶液,其中反应体系溶液中MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O的浓度为0.11mol/L,KClO<sub>3</sub>的浓度为0.13mol/L;反应体系溶液置于温度为180℃条件下反应12h过滤、洗涤、干燥得到固体A;

(2)将步骤(1)干燥的固体A置于去离子水中浸泡处理45min,固液分离,将固体置于温度为500℃条件下焙烧5h即得β-MnO<sub>2</sub>载体;

(3)将FeCl<sub>3</sub>和步骤(2)的β-MnO<sub>2</sub>载体混合并研磨得到混合粉末B;其中混合粉末B中FeCl<sub>3</sub>与β-MnO<sub>2</sub>载体的质量比为0.5:1;

(4)将步骤(3)的混合粉末B加入到去离子水中,其中混合粉末B与去离子水的固液比g:L为10:1,匀速升温的升温速率为2℃/min;逐滴滴加氨水调节溶液pH值为9并反应60min,固液分离,洗涤固体至中性,干燥,然后匀速升温至温度为300℃并恒温焙烧6h得到Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>催化剂;

催化活性测试:称取50mgFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>催化剂放入固定床微型石英反应器中,向反应器中通入10ppmHCN和1%H<sub>2</sub>O,从200℃程序升温至350℃测试催化剂活性,间隔50℃,每个温度点稳定30min,结果见表1,从表1可知,纯β-MnO<sub>2</sub>载体催化HCN水解氧化,在温度为200℃时,HCN水解氧化的转化率为26%,在温度为250℃时,HCN水解氧化的转化率为51%,在温度为300℃时,HCN水解氧化的转化率为66%,在温度为350℃时,HCN水解氧化的转化率为88%。

[0014] 对比例3:

(1)将MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O和KClO<sub>3</sub>溶解到去离子水中得到反应体系溶液,其中反应体系溶液中MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O的浓度为0.12mol/L,KClO<sub>3</sub>的浓度为0.15mol/L;反应体系溶液置于温度为180

℃条件下反应12h过滤、洗涤、干燥得到固体A；

(2) 将步骤(1)干燥的固体A置于去离子水中浸泡处理60min, 固液分离, 将固体置于温度为500℃条件下焙烧5h即得 $\beta$ - $MnO_2$ 载体；

(3) 配制钛酸四丁酯/乙醇混合溶液；其中钛酸四丁酯/乙醇混合溶液中钛酸四丁酯的浓度为0.1mol/L；

(4) 将步骤(2)的 $\beta$ - $MnO_2$ 载体加入到混合溶液A中, 其中混合溶液A为乙醇和去离子水的混合溶液, 混合溶液A中乙醇和去离子水的体积比为10:1,  $\beta$ - $MnO_2$ 载体与混合溶液A的固液比g:L为为20:1, 搅拌0.5h并超声处理1h, 再逐滴滴加步骤(3)的钛酸四丁酯/乙醇混合溶液并反应10h, 钛酸四丁酯与 $\beta$ - $MnO_2$ 载体的质量比为0.5:1, 然后固液分离, 采用去离子水洗涤固体, 烘干得到固体C；

(5) 在氮气氛围、温度为350℃条件下步骤(4)的固体C沉积反应2.5h然后置于温度为500℃条件下焙烧5h即得 $TiO_2/\beta$ - $MnO_2$ 催化剂；

催化活性测试: 称取50mg $TiO_2/\beta$ - $MnO_2$ 催化剂放入固定床微型石英反应器中, 向反应器中通入10ppmHCN和1% $H_2O$ , 从200℃程序升温至350℃测试催化剂活性, 间隔50℃, 每个温度点稳定30min, 结果见表1, 从表1可知,  $TiO_2/\beta$ - $MnO_2$ 催化剂催化HCN水解氧化30min, 在温度为200℃时, HCN水解氧化的转化率为30%, 在温度为250℃时, HCN水解氧化的转化率为48%, 在温度为300℃时, HCN水解氧化的转化率为65%, 在温度为350℃时, HCN水解氧化的转化率为76%。

[0015] 实施例1: 一种氰化氢水解增效催化剂的制备方法, 具体步骤为:

(1) 将 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 和 $KClO_3$ 溶解到去离子水中得到反应体系溶液, 其中反应体系溶液中 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 的浓度为0.1mol/L,  $KClO_3$ 的浓度为0.12mol/L; 反应体系溶液置于温度为180℃条件下反应12h过滤、洗涤、干燥得到固体A；

(2) 将步骤(1)干燥的固体A置于去离子水中浸泡处理30min, 固液分离, 将固体置于温度为500℃条件下焙烧5h即得 $\beta$ - $MnO_2$ 载体；

(3) 将 $FeCl_3$ 和步骤(2)的 $\beta$ - $MnO_2$ 载体混合并研磨得到混合粉末B; 其中混合粉末B中 $FeCl_3$ 与 $\beta$ - $MnO_2$ 载体的质量比为0.28:1；

(4) 将步骤(3)的混合粉末B加入到去离子水中, 其中混合粉末B与去离子水的固液比g:L为15:1, 匀速升温的升温速率为2℃/min; 逐滴滴加氨水调节溶液pH值为10并反应60min, 固液分离, 洗涤固体至中性, 干燥, 然后匀速升温至温度为350℃并恒温焙烧4h得到中间体 $Fe_2O_3/\beta$ - $MnO_2$ ；

(5) 配制钛酸四丁酯/乙醇混合溶液；其中钛酸四丁酯/乙醇混合溶液中钛酸四丁酯的浓度为0.15mol/L；

(6) 将步骤(4)的中间体 $Fe_2O_3/\beta$ - $MnO_2$ 加入到混合溶液A中, 其中混合溶液A为乙醇和去离子水的混合溶液, 混合溶液A中乙醇和去离子水的体积比为15:1, 中间体 $Fe_2O_3/\beta$ - $MnO_2$ 与混合溶液A的固液比g:L为为40:1, 搅拌1h并超声处理1.5h, 再逐滴滴加步骤(5)的钛酸四丁酯/乙醇混合溶液并反应12h, 钛酸四丁酯与中间体 $Fe_2O_3/\beta$ - $MnO_2$ 的质量比为0.5:1, 然后固液分离, 采用去离子水洗涤固体, 烘干得到固体C；

(7) 在氮气氛围、温度为400℃条件下步骤(6)的固体C沉积反应2.5h然后置于温度为500℃条件下焙烧5h即得多级 $TiO_2/Fe_2O_3/\beta$ - $MnO_2$ 催化剂；

本实施例多级TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>催化剂示意图如图1所示,首先利用水相法在载体β-MnO<sub>2</sub>表面形成Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,然后通过气相沉积法在中间体表面形成均匀的TiO<sub>2</sub>薄膜。采用此制备方法所形成的多级TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>催化剂其Ti-Fe界面能够优先催化水解HCN生成NH<sub>3</sub>和CO,而Fe-Mn界面能够高效催化氧化HCN的水解产物生成N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>。通过HCN催化水解反应与水解产物催化氧化反应的功能耦合,在同一催化剂体系中实现不同反应的同时进行;

本实施例多级TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>催化剂各组分含量如表2所示,其中TiO<sub>2</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:β-MnO<sub>2</sub>质量比为1:1:8;

催化活性测试:称取50mg本实施例的多级TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>催化剂放入固定床微型石英反应器中,向反应器中通入10ppmHCN和1%H<sub>2</sub>O,从200℃程序升温至350℃测试催化剂活性,间隔50℃,每个温度点稳定30min,结果见表1,从表1可知,在温度为200℃时,HCN水解氧化的转化率为69%,在温度为250℃时,HCN水解氧化的转化率为96%,在温度为300℃时,HCN水解氧化的转化率为100%,在温度为350℃时,HCN水解氧化的转化率为100%;

对比例1~3和实施例1中各催化剂活性对比图如图2所示,对比例1中纯载体β-MnO<sub>2</sub>在测试温度区间内显示出最差的催化氧化HCN的活性;与此同时,通过水相法和气相沉积两种不同方法分别加入Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和TiO<sub>2</sub>后,对比例2、3中复合双金属均显示出提高的活性,但是在所测试的温度区间内仍然不能达到HCN的完全去除。相比之下,采用本发明中所述制备方法制得的多级TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>催化剂在300℃就达到的HCN的完全转化,并且在温度提高到350℃时仍保持100%的转化率,具有较好的催化稳定性。

[0016] 实施例2:一种氰化氢水解增效催化剂的制备方法,具体步骤为:

(1) 将MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O和KClO<sub>3</sub>溶解到去离子水中得到反应体系溶液,其中反应体系溶液中MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O的浓度为0.12mol/L,KClO<sub>3</sub>的浓度为0.15mol/L;反应体系溶液置于温度为160℃条件下反应14h过滤、洗涤、干燥得到固体A;

(2) 将步骤(1)干燥的固体A置于去离子水中浸泡处理30min,固液分离,将固体置于温度为450℃条件下焙烧4.5h即得β-MnO<sub>2</sub>载体;

(3) 将FeCl<sub>3</sub>和步骤(2)的β-MnO<sub>2</sub>载体混合并研磨得到混合粉末B;其中混合粉末B中FeCl<sub>3</sub>与β-MnO<sub>2</sub>载体的质量比为0.12:1;

(4) 将步骤(3)的混合粉末B加入到去离子水中,其中混合粉末B与去离子水的固液比g:L为20:1,匀速升温的升温速率为5℃/min;逐滴滴加氨水调节溶液pH值为9.5并反应60min,固液分离,洗涤固体至中性,干燥,然后匀速升温至温度为300℃并恒温焙烧3h得到中间体Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>;

(5) 配制钛酸四丁酯/乙醇混合溶液;其中钛酸四丁酯/乙醇混合溶液中钛酸四丁酯的浓度为0.2mol/L;

(6) 将步骤(4)的中间体Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>加入到混合溶液A中,其中混合溶液A为乙醇和去离子水的混合溶液,混合溶液A中乙醇和去离子水的体积比为10:1,中间体Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>与混合溶液A的固液比g:L为20:1,搅拌1.5h并超声处理1h,再逐滴滴加步骤(5)的钛酸四丁酯/乙醇混合溶液并反应1h,钛酸四丁酯与中间体Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>的质量比为0.2:1,然后固液分离,采用去离子水洗涤固体,烘干得到固体C;

(7) 在氮气氛围、温度为360℃条件下步骤(6)的固体C沉积反应2.2h然后置于温度为520℃条件下焙烧4h即得多级TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>催化剂(示意图见图1);

本实施例多级TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>催化剂各组分含量如表2所示,其中TiO<sub>2</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:β-MnO<sub>2</sub>质量比为1:1:9;

催化活性测试:称取50mg本实施例的多级TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>催化剂放入固定床微型石英反应器中,向反应器中通入10ppmHCN和1%H<sub>2</sub>O,从200℃程序升温至350℃测试催化剂活性,间隔50℃,每个温度点稳定30min,结果见表1,从表1可知,在温度为200℃时,HCN水解氧化的转化率为70%,在温度为250℃时,HCN水解氧化的转化率为98%,在温度为300℃时,HCN水解氧化的转化率为100%,在温度为350℃时,HCN水解氧化的转化率为100%。

[0017] 实施例3:一种氰化氢水解增效催化剂的制备方法,具体步骤为:

(1)将MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O和KClO<sub>3</sub>溶解到去离子水中得到反应体系溶液,其中反应体系溶液中MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O的浓度为0.1mol/L,KClO<sub>3</sub>的浓度为0.12mol/L;反应体系溶液置于温度为140℃条件下反应16h过滤、洗涤、干燥得到固体A;

(2)将步骤(1)干燥的固体A置于去离子水中浸泡处理45min,固液分离,将固体置于温度为500℃条件下焙烧5h即得β-MnO<sub>2</sub>载体;

(3)将FeCl<sub>3</sub>和步骤(2)的β-MnO<sub>2</sub>载体混合并研磨得到混合粉末B;其中混合粉末B中FeCl<sub>3</sub>与β-MnO<sub>2</sub>载体的质量比为0.38:1;

(4)将步骤(3)的混合粉末B加入到去离子水中,其中混合粉末B与去离子水的固液比g:L为10:1,匀速升温的升温速率为4℃/min;逐滴滴加氨水调节溶液pH值为9并反应30min,固液分离,洗涤固体至中性,干燥,然后匀速升温至温度为350℃并恒温焙烧3.5h得到中间体Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>;

(5)配制钛酸四丁酯/乙醇混合溶液;其中钛酸四丁酯/乙醇混合溶液中钛酸四丁酯的浓度为0.1mol/L;

(6)将步骤(4)的中间体Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>加入到混合溶液A中,其中混合溶液A为乙醇和去离子水的混合溶液,混合溶液A中乙醇和去离子水的体积比为15:1,中间体Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>与混合溶液A的固液比g:L为25:1,搅拌0.5h并超声处理1.5h,再逐滴滴加步骤(5)的钛酸四丁酯/乙醇混合溶液并反应12h,钛酸四丁酯与中间体Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>的质量比为0.2:1,然后固液分离,采用去离子水洗涤固体,烘干得到固体C;

(7)在氮气氛围、温度为370℃条件下步骤(6)的固体C沉积反应2.3h然后置于温度为530℃条件下焙烧3.5h即得多级TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>催化剂(示意图见图1);

本实施例多级TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>催化剂各组分含量如表2所示,其中TiO<sub>2</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:β-MnO<sub>2</sub>质量比为1:3:16;

催化活性测试:称取50mg本实施例的多级TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>催化剂放入固定床微型石英反应器中,向反应器中通入10ppmHCN和1%H<sub>2</sub>O,从200℃程序升温至350℃测试催化剂活性,间隔50℃,每个温度点稳定30min,结果见表1,从表1可知,在温度为200℃时,HCN水解氧化的转化率为67%,在温度为250℃时,HCN水解氧化的转化率为95%,在温度为300℃时,HCN水解氧化的转化率为100%,在温度为350℃时,HCN水解氧化的转化率为100%。

[0018] 实施例4:一种氰化氢水解增效催化剂的制备方法,具体步骤为:

(1)将MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O和KClO<sub>3</sub>溶解到去离子水中得到反应体系溶液,其中反应体系溶液中MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O的浓度为0.11mol/L,KClO<sub>3</sub>的浓度为0.13mol/L;反应体系溶液置于温度为150℃条件下反应15h过滤、洗涤、干燥得到固体A;

(2) 将步骤(1)干燥的固体A置于去离子水中浸泡处理60min,固液分离,将固体置于温度为400℃条件下焙烧4.8h即得 $\beta$ - $MnO_2$ 载体;

(3) 将 $FeCl_3$ 和步骤(2)的 $\beta$ - $MnO_2$ 载体混合并研磨得到混合粉末B;其中混合粉末B中 $FeCl_3$ 与 $\beta$ - $MnO_2$ 载体的质量比为0.28:1;

(4) 将步骤(3)的混合粉末B加入到去离子水中,其中混合粉末B与去离子水的固液比g:L为12:1,匀速升温的升温速率为5℃/min;逐滴滴加氨水调节溶液pH值为9.5并反应40min,固液分离,洗涤固体至中性,干燥,然后匀速升温至温度为380℃并恒温焙烧4h得到中间体 $Fe_2O_3/\beta$ - $MnO_2$ ;

(5) 配制钛酸四丁酯/乙醇混合溶液;其中钛酸四丁酯/乙醇混合溶液中钛酸四丁酯的浓度为0.12mol/L;

(6) 将步骤(4)的中间体 $Fe_2O_3/\beta$ - $MnO_2$ 加入到混合溶液A中,其中混合溶液A为乙醇和去离子水的混合溶液,混合溶液A中乙醇和去离子水的体积比为12:1,中间体 $Fe_2O_3/\beta$ - $MnO_2$ 与混合溶液A的固液比g:L为30:1,搅拌0.8h并超声处理1.2h,再逐滴滴加步骤(5)的钛酸四丁酯/乙醇混合溶液并反应10h,钛酸四丁酯与中间体 $Fe_2O_3/\beta$ - $MnO_2$ 的质量比为0.37:1,然后固液分离,采用去离子水洗涤固体,烘干得到固体C;

(7) 在氮气氛围、温度为380℃条件下步骤(6)的固体C沉积反应2.4h然后置于温度为550℃条件下焙烧4h即得多级 $TiO_2/Fe_2O_3/\beta$ - $MnO_2$ 催化剂(示意图见图1);

本实施例多级 $TiO_2/Fe_2O_3/\beta$ - $MnO_2$ 催化剂各组分含量如表2所示,其中 $TiO_2:Fe_2O_3:\beta$ - $MnO_2$ 质量比为4:5:41;

催化活性测试:称取50mg本实施例的多级 $TiO_2/Fe_2O_3/\beta$ - $MnO_2$ 催化剂放入固定床微型石英反应器中,向反应器中通入10ppmHCN和1% $H_2O$ ,从200℃程序升温至350℃测试催化剂活性,间隔50℃,每个温度点稳定30min,结果见表1,从表1可知,在温度为200℃时,HCN水解氧化的转化率为68%,在温度为250℃时,HCN水解氧化的转化率为97%,在温度为300℃时,HCN水解氧化的转化率为100%,在温度为350℃时,HCN水解氧化的转化率为100%。

[0019] 实施例5:一种氰化氢水解增效催化剂的制备方法,具体步骤为:

(1) 将 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 和 $KClO_3$ 溶解到去离子水中得到反应体系溶液,其中反应体系溶液中 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 的浓度为0.12mol/L, $KClO_3$ 的浓度为0.15mol/L;反应体系溶液置于温度为180℃条件下反应16h过滤、洗涤、干燥得到固体A;

(2) 将步骤(1)干燥的固体A置于去离子水中浸泡处理60min,固液分离,将固体置于温度为450℃条件下焙烧4.5h即得 $\beta$ - $MnO_2$ 载体;

(3) 将 $FeCl_3$ 和步骤(2)的 $\beta$ - $MnO_2$ 载体混合并研磨得到混合粉末B;其中混合粉末B中 $FeCl_3$ 与 $\beta$ - $MnO_2$ 载体的质量比为0.23:1;

(4) 将步骤(3)的混合粉末B加入到去离子水中,其中混合粉末B与去离子水的固液比g:L为10:1,匀速升温的升温速率为2℃/min;逐滴滴加氨水调节溶液pH值为9并反应60min,固液分离,洗涤固体至中性,干燥,然后匀速升温至温度为400℃并恒温焙烧5h得到中间体 $Fe_2O_3/\beta$ - $MnO_2$ ;

(5) 配制钛酸四丁酯/乙醇混合溶液;其中钛酸四丁酯/乙醇混合溶液中钛酸四丁酯的浓度为0.12mol/L;

(6) 将步骤(4)的中间体 $Fe_2O_3/\beta$ - $MnO_2$ 加入到混合溶液A中,其中混合溶液A为乙醇和去

离子水的混合溶液,混合溶液A中乙醇和去离子水的体积比为20:1,中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 与混合溶液A的固液比g:L为为20:1,搅拌1h并超声处理2h,再逐滴滴加步骤(5)的钛酸四丁酯/乙醇混合溶液并反应12h,钛酸四丁酯与中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 的质量比为0.5:1,然后固液分离,采用去离子水洗涤固体,烘干得到固体C;

(7)在氮气氛围、温度为400℃条件下步骤(6)的固体C沉积反应2.5h然后置于温度为550℃条件下焙烧5h即得多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂(示意图见图1);

本实施例多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂各组分含量如表2所示,其中 $\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3:\beta\text{-MnO}_2$ 质量比为5:4:41;

催化活性测试:称取50mg本实施例的多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂放入固定床微型石英反应器中,向反应器中通入10ppmHCN和1% $\text{H}_2\text{O}$ ,从200℃程序升温至350℃测试催化剂活性,间隔50℃,每个温度点稳定30min,结果见表1,从表1可知,在温度为200℃时,HCN水解氧化的转化率为71%,在温度为250℃时,HCN水解氧化的转化率为96%,在温度为300℃时,HCN水解氧化的转化率为100%,在温度为350℃时,HCN水解氧化的转化率为100%。

[0020] 实施例6:一种氰化氢水解增效催化剂的制备方法,具体步骤为:

(1)将 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KClO}_3$ 溶解到去离子水中得到反应体系溶液,其中反应体系溶液中 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为0.1mol/L, $\text{KClO}_3$ 的浓度为0.15mol/L;反应体系溶液置于温度为170℃条件下反应15h过滤、洗涤、干燥得到固体A;

(2)将步骤(1)干燥的固体A置于去离子水中浸泡处理50min,固液分离,将固体置于温度为450℃条件下焙烧4h即得 $\beta\text{-MnO}_2$ 载体;

(3)将 $\text{FeCl}_3$ 和步骤(2)的 $\beta\text{-MnO}_2$ 载体混合并研磨得到混合粉末B;其中混合粉末B中 $\text{FeCl}_3$ 与 $\beta\text{-MnO}_2$ 载体的质量比为0.13:1;

(4)将步骤(3)的混合粉末B加入到去离子水中,其中混合粉末B与去离子水的固液比g:L为18:1,匀速升温的升温速率为4℃/min;逐滴滴加氨水调节溶液pH值为9并反应50min,固液分离,洗涤固体至中性,干燥,然后匀速升温至温度为350℃并恒温焙烧3h得到中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ ;

(5)配制钛酸四丁酯/乙醇混合溶液;其中钛酸四丁酯/乙醇混合溶液中钛酸四丁酯的浓度为0.15mol/L;

(6)将步骤(4)的中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 加入到混合溶液A中,其中混合溶液A为乙醇和去离子水的混合溶液,混合溶液A中乙醇和去离子水的体积比为15:1,中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 与混合溶液A的固液比g:L为为20:1,搅拌1h并超声处理2h,再逐滴滴加步骤(5)的钛酸四丁酯/乙醇混合溶液并反应12h,钛酸四丁酯与中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 的质量比为0.37:1,然后固液分离,采用去离子水洗涤固体,烘干得到固体C;

(7)在氮气氛围、温度为360℃条件下步骤(6)的固体C沉积反应2h然后置于温度为540℃条件下焙烧4.5h即得多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂(示意图见图1);

本实施例多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂各组分含量如表2所示,其中 $\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3:\beta\text{-MnO}_2$ 质量比为8:5:87;

催化活性测试:称取50mg本实施例的多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂放入固定床微型石英反应器中,向反应器中通入10ppmHCN和1% $\text{H}_2\text{O}$ ,从200℃程序升温至350℃测试催化剂活性,间隔50℃,每个温度点稳定30min,结果见表1,从表1可知,在温度为200℃时,HCN水解氧

化的转化率为67%，在温度为250℃时，HCN水解氧化的转化率为97%，在温度为300℃时，HCN水解氧化的转化率为100%，在温度为350℃时，HCN水解氧化的转化率为100%。

[0021] 实施例7：一种氰化氢水解增效催化剂的制备方法，具体步骤为：

(1) 将 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KClO}_3$ 溶解到去离子水中得到反应体系溶液，其中反应体系溶液中 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为0.12mol/L， $\text{KClO}_3$ 的浓度为0.12mol/L；反应体系溶液置于温度为160℃条件下反应14h过滤、洗涤、干燥得到固体A；

(2) 将步骤(1)干燥的固体A置于去离子水中浸泡处理40min，固液分离，将固体置于温度为420℃条件下焙烧4.2h即得 $\beta\text{-MnO}_2$ 载体；

(3) 将 $\text{FeCl}_3$ 和步骤(2)的 $\beta\text{-MnO}_2$ 载体混合并研磨得到混合粉末B；其中混合粉末B中 $\text{FeCl}_3$ 与 $\beta\text{-MnO}_2$ 载体的质量比为0.21:1；

(4) 将步骤(3)的混合粉末B加入到去离子水中，其中混合粉末B与去离子水的固液比g:L为16:1，匀速升温的升温速率为3℃/min；逐滴滴加氨水调节溶液pH值为9.5并反应40min，固液分离，洗涤固体至中性，干燥，然后匀速升温至温度为360℃并恒温焙烧3h得到中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ ；

(5) 配制钛酸四丁酯/乙醇混合溶液；其中钛酸四丁酯/乙醇混合溶液中钛酸四丁酯的浓度为0.18mol/L；

(6) 将步骤(4)的中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 加入到混合溶液A中，其中混合溶液A为乙醇和去离子水的混合溶液，混合溶液A中乙醇和去离子水的体积比为10:1，中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 与混合溶液A的固液比g:L为25:1，搅拌0.5h并超声处理2h，再逐滴滴加步骤(5)的钛酸四丁酯/乙醇混合溶液并反应10h，钛酸四丁酯与中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 的质量比为0.37:1，然后固液分离，采用去离子水洗涤固体，烘干得到固体C；

(7) 在氮气氛围、温度为350℃条件下步骤(6)的固体C沉积反应2.5h然后置于温度为530℃条件下焙烧4h即得多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂(示意图见图1)；

本实施例多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂各组分含量如表2所示，其中 $\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3:\beta\text{-MnO}_2$ 质量比为2:2:21；

催化活性测试：称取50mg本实施例的多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂放入固定床微型石英反应器中，向反应器中通入10ppmHCN和1% $\text{H}_2\text{O}$ ，从200℃程序升温至350℃测试催化剂活性，间隔50℃，每个温度点稳定30min，结果见表1，从表1可知，在温度为200℃时，HCN水解氧化的转化率为65%，在温度为250℃时，HCN水解氧化的转化率为97%，在温度为300℃时，HCN水解氧化的转化率为100%，在温度为350℃时，HCN水解氧化的转化率为100%。

[0022] 实施例8：一种氰化氢水解增效催化剂的制备方法，具体步骤为：

(1) 将 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KClO}_3$ 溶解到去离子水中得到反应体系溶液，其中反应体系溶液中 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为0.12mol/L， $\text{KClO}_3$ 的浓度为0.14mol/L；反应体系溶液置于温度为150℃条件下反应12h过滤、洗涤、干燥得到固体A；

(2) 将步骤(1)干燥的固体A置于去离子水中浸泡处理30min，固液分离，将固体置于温度为400℃条件下焙烧4.6h即得 $\beta\text{-MnO}_2$ 载体；

(3) 将 $\text{FeCl}_3$ 和步骤(2)的 $\beta\text{-MnO}_2$ 载体混合并研磨得到混合粉末B；其中混合粉末B中 $\text{FeCl}_3$ 与 $\beta\text{-MnO}_2$ 载体的质量比为0.13:1；

(4) 将步骤(3)的混合粉末B加入到去离子水中，其中混合粉末B与去离子水的固液比g:

L为18:1, 匀速升温的升温速率为4°C/min; 逐滴滴加氨水调节溶液pH值为10并反应50min, 固液分离, 洗涤固体至中性, 干燥, 然后匀速升温至温度为380°C并恒温焙烧4h得到中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ ;

(5) 配制钛酸四丁酯/乙醇混合溶液; 其中钛酸四丁酯/乙醇混合溶液中钛酸四丁酯的浓度为0.2mol/L;

(6) 将步骤(4)的中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 加入到混合溶液A中, 其中混合溶液A为乙醇和去离子水的混合溶液, 混合溶液A中乙醇和去离子水的体积比为15:1, 中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 与混合溶液A的固液比g:L为35:1, 搅拌1.5h并超声处理1h, 再逐滴滴加步骤(5)的钛酸四丁酯/乙醇混合溶液并反应10h, 钛酸四丁酯与中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 的质量比为0.5:1, 然后固液分离, 采用去离子水洗涤固体, 烘干得到固体C;

(7) 在氮气氛围、温度为400°C条件下步骤(6)的固体C沉积反应2.5h然后置于温度为550°C条件下焙烧4h即得多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂(示意图见图1);

本实施例多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂各组分含量如表2所示, 其中 $\text{TiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3:\beta\text{-MnO}_2$ 质量比为2:1:17;

催化活性测试: 称取50mg本实施例的多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂放入固定床微型石英反应器中, 向反应器中通入10ppmHCN和1% $\text{H}_2\text{O}$ , 从200°C程序升温至350°C测试催化剂活性, 间隔50°C, 每个温度点稳定30min, 结果见表1, 从表1可知, 在温度为200°C时, HCN水解氧化的转化率为66%, 在温度为250°C时, HCN水解氧化的转化率为96%, 在温度为300°C时, HCN水解氧化的转化率为100%, 在温度为350°C时, HCN水解氧化的转化率为100%。

[0023] 实施例1~8中多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂各组分含量如表2所示, 实施例1~8中多级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂催化HCN水解活性对比图如图3所示, 通过改变制备条件发现: 在所述步骤(1)反应体系溶液中 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为0.1~0.12mol/L,  $\text{KClO}_3$ 的浓度为0.12~0.15mol/L; 所述步骤(3)混合粉末B中 $\text{FeCl}_3$ 与 $\beta\text{-MnO}_2$ 载体的质量比为0.1~0.5:1; 所述步骤(4)混合粉末B与去离子水的固液比g:L为10~20:1, 匀速升温的升温速率为2~5°C/min; 所述步骤(5)中钛酸四丁酯/乙醇混合溶液中钛酸四丁酯的浓度为0.1~0.2mol/L; 所述步骤(6)中混合溶液A中乙醇和去离子水的体积比为10~20:1, 中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 与混合溶液A的固液比g:L为20~40:1, 钛酸四丁酯与中间体 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\beta\text{-MnO}_2$ 的质量比为0.2~0.5:1; 以及权利要求书中所涉及的反应温度及相对时间的范围内, 均能够达到HCN在相对较低温度的完全催化水解氧化, 由此说明本发明中所述制备方法具有较好的操作重复性;

表1 HCN水解催化剂活性测试(200~350°C)

催化剂	HCN 转化率			
	200°C	250°C	300°C	350°C
对比例 1	11	33	40	69
对比例 2	26	51	66	88
对比例 3	30	48	65	76
实施例 1	69	96	100	100
实施例 2	70	98	100	100
实施例 3	67	95	100	100
实施例 4	68	97	100	100
实施例 5	71	96	100	100
实施例 6	67	97	100	100
实施例 7	65	97	100	100
实施例 8	66	96	100	100

表2 HCN水解氧化催化剂各组分含量

催化剂	各组分含量 (%)		催化剂	各组分含量 (%)	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
对比例 1	-	-	实施例 4	10	8
对比例 2	20	-	实施例 5	8	10
对比例 3	-	10	实施例 6	5	8
实施例 1	10	10	实施例 7	8	8
实施例 2	5	5	实施例 8	5	10
实施例 3	15	5			

由于多级TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>催化剂的TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面具有较好的HCN催化水解活性,使剧毒气体HCN先催化水解生成NH<sub>3</sub>和CO,水解产物NH<sub>3</sub>和CO在催化剂的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/β-MnO<sub>2</sub>界面被高效催化氧化,且在微氧条件下即可氧化生成N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>无害气体,水解产物NH<sub>3</sub>和CO催化氧化消耗进一步促进HCN水解平衡反应右移动,提高HCN水解效率。

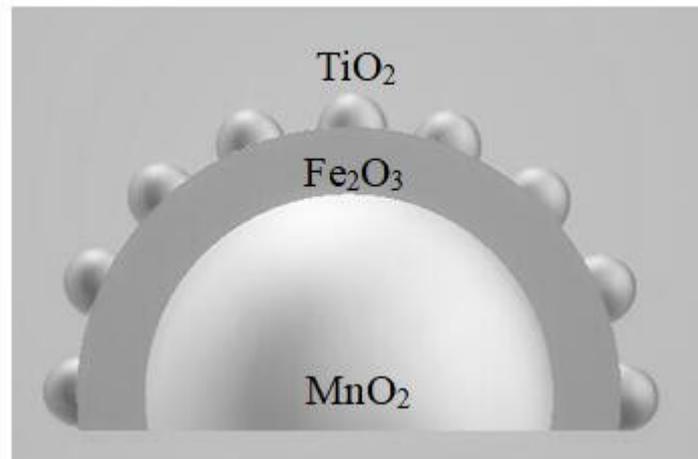


图 1

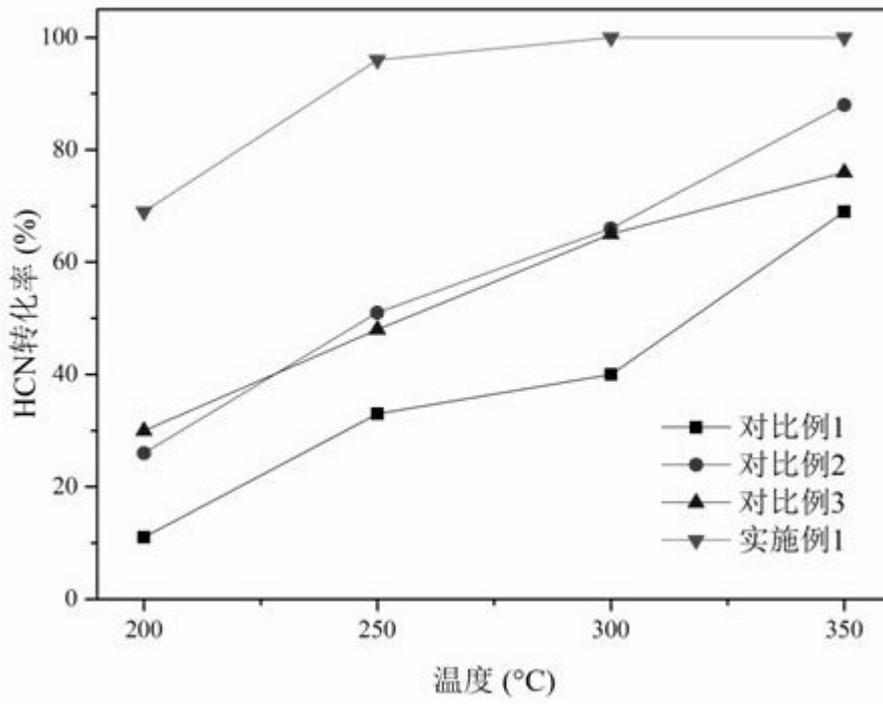


图 2

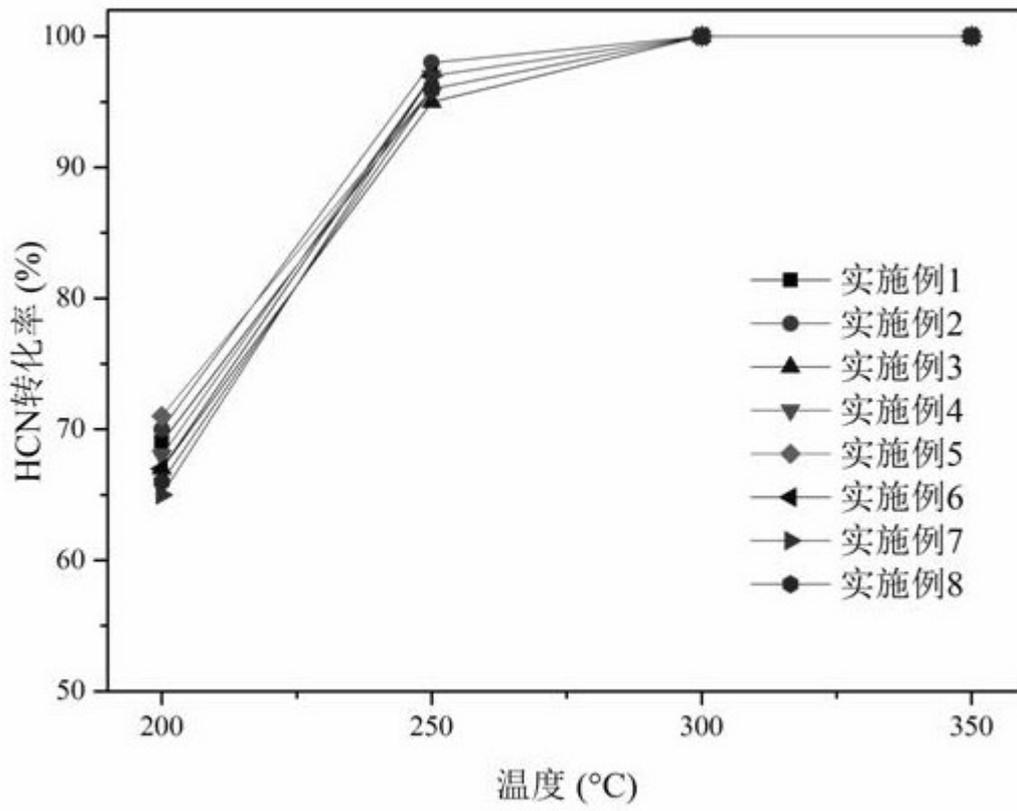


图 3