



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104014331 B

(45) 授权公告日 2016.05.25

(21) 申请号 201410254526.2

审查员 王丹

(22) 申请日 2014.06.10

(73) 专利权人 上海大学

地址 200444 上海市宝山区上大路 99 号

专利权人 上海上惠纳米科技有限公司

(72) 发明人 张登松 施利毅 扈航 高瑞华  
李红蕊 张剑平

(74) 专利代理机构 上海上大专利事务所(普通合伙) 31205

代理人 顾勇华

(51) Int. Cl.

*B01J 23/34*(2006.01)

*B01J 35/08*(2006.01)

*B01D 53/90*(2006.01)

*B01D 53/56*(2006.01)

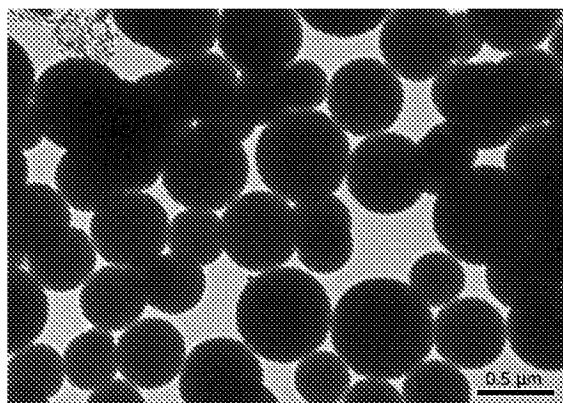
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

介孔二氧化钛球负载的 Mn-Ce-W 复合氧化物  
脱硝催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种以介孔二氧化钛球为载体, 锰铈钨氧化物为活性组分的脱硝催化剂的制备方法, 属于负载型脱硝催化剂制备工艺领域及环境保护领域。本发明的要点是: 以介孔二氧化钛球作为载体, 用浸渍法将锰、铈、钨三组分负载在介孔二氧化钛球表面, 以实现锰、铈、钨的均匀分散及强相互作用, 最后经过煅烧获得高效脱硝催化剂。该催化剂具有介孔结构, 明显地提高了催化剂的比表面积, 利用多组分协同效应有效地提高了催化剂的催化活性, 拓宽了温度窗口, 本方法具有对环境友好、生产工艺简单、适于大规模工业生产等优点, 可用于固定源和移动源排放的氮氧化物脱除。



1. 一种介孔二氧化钛球负载的Mn-Ce-W复合氧化物脱硝催化剂的制备方法,其特征在于该方法包括以下工艺步骤:

步骤一:取钛盐前驱体加入溶剂,配制成0.001~0.1 mol/L的溶液,室温下搅拌30 min,随后将溶液转移到水热釜中,填充率控制在30~90 %,在120~240 °C下反应0.5~24 h,由过滤收集产物,用去离子水和溶剂洗涤2~5次,于60 °C烘干,将产物置于管式炉中,以1~5 °C/min的速率升温至400~800 °C,煅烧2~5 h,随炉冷却后即得到介孔二氧化钛球;

步骤二:取步骤一制得的介孔二氧化钛球,加入与介孔二氧化钛球质量比为1:1~100的去离子水,再加入锰、铈、钨的前驱盐,使得煅烧后锰氧化物质量、铈氧化物质量、钨氧化物质量分别占总质量的1~20 %,其余为二氧化钛,混合溶液在搅拌下于50~120 °C蒸干,产物经过研磨后置于管式炉中以1~5 °C/min的速率升温至400~800 °C,煅烧2~5 h,随炉冷却后即得到介孔二氧化钛球负载的Mn-Ce-W复合氧化物脱硝催化剂。

2. 根据权利要求1所述的介孔二氧化钛球负载的Mn-Ce-W复合氧化物脱硝催化剂的制备方法,其特征在于所述的钛盐前驱体为钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯和四氯化钛中的一种;溶剂为丙酮、水、乙醇和乙二醇中的一种。

3. 根据权利要求1所述的介孔二氧化钛球负载的Mn-Ce-W复合氧化物脱硝催化剂的制备方法,其特征在于所述的锰盐为醋酸锰、硝酸锰、氯化锰和硫酸锰中的一种;铈盐为醋酸铈、硝酸铈、氯化铈和硫酸铈中的一种;钨盐为钨酸铵、偏钨酸铵和磷钨酸中的一种。

## 介孔二氧化钛球负载的Mn-Ce-W复合氧化物脱硝催化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种以介孔二氧化钛球为基底的负载型催化剂制备方法,属于环境保护中氮氧化物净化技术领域,该催化剂可用于固定源和移动源排放的氮氧化物脱除。

### 背景技术

[0002] 燃煤电厂及机动车排放的氮氧化物是大气中的主要污染物之一,是引起酸雨及光化学烟雾等破坏自然环境和生物健康的元凶,如何实现氮氧化物的高效脱除成为了当前重要的研究课题。选择性催化还原(SCR)技术在常用的氮氧化物脱除技术中最为成熟,其中以 $\text{NH}_3$ 为还原剂的催化技术研究最为常见,钒钛类催化剂因其优良的催化性能而成为了主要的商用催化剂,但由于其明显的缺点,比如含有的活性组分 $\text{V}_2\text{O}_5$ 易挥发,活性温度窗口较窄,抗毒性较差等缺点,而限制了其更大规模的应用。

[0003] 一直以来,以二氧化钛作为载体的脱硝催化剂具有高比表面积,温度窗口广,抗毒性较好等优势,从而广泛应用于新型催化剂的制备和研究当中。使用常见的催化活性组分,如Mn、Ce、Cu、Fe等浸渍负载在二氧化钛表面可以实现活性组分的均匀负载,以达到良好的催化效率。专利号为CN103084182A的专利文件公开了一种无钒脱硝催化剂,该催化剂以 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 为活性组分, $\text{TiO}_2$ 为载体,在中高温段( $250\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ )脱硝效率达到80%以上,但低温活性并不突出。

### 发明内容

[0004] 本发明是针对现有脱硝催化剂的不足,提出了一种锰铈钨复合氧化物为活性组分负载介孔二氧化钛球催化剂的制备方法,该方法具有环境友好、活性组分分散均匀、比表面积大、热稳定性好,同时制备工艺简单,适于大规模工业生产等特点,能够有效提高催化活性和拓宽温度窗口。

[0005] 介孔二氧化钛球负载的Mn-Ce-W复合氧化物脱硝催化剂的制备方法,该方法包括以下工艺步骤:

[0006] 步骤一:取钛盐前驱体加入溶剂,配制成浓度为 $0.001\sim 0.1\text{ mol/L}$ 的溶液,室温下搅拌30 min,随后将溶液转移到水热釜中,填充率控制在30~90 %,在 $120\sim 240\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 $0.5\sim 24\text{ h}$ ,由过滤收集产物,用去离子水和溶剂洗涤2~5次,于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,将产物置于管式炉中,以 $1\sim 5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升温至 $400\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ ,煅烧2~5 h,随炉冷却后即得到介孔二氧化钛球。

[0007] 步骤二:取步骤一制得的介孔二氧化钛球,加入与介孔二氧化钛球质量比为1:1~100的去离子水,再加入锰、铈、钨的前驱盐,使得煅烧后锰氧化物质量、铈氧化物质量、钨氧化物质量分别占总质量的1~20 %,其余为二氧化钛,混合溶液在搅拌下于 $50\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 蒸干,产物经过研磨后置于管式炉中以 $1\sim 5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升温至 $400\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ ,煅烧2~5 h,随炉冷却后即得到介孔二氧化钛球负载的Mn-Ce-W复合氧化物脱硝催化剂。

[0008] 上述制备介孔二氧化钛球过程中,钛盐前驱体为钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯和四氯化钛中的一种;溶剂为丙酮、水、乙醇和乙二醇中的一种。不同种类的钛盐前驱体和溶剂,以及用量比例均会对介孔二氧化钛球的形貌尺寸有较大影响,导致形状的变化及大小的改变。

[0009] 上述制备介孔二氧化钛球过程中,水热反应温度和时间也会对介孔二氧化钛球形貌尺寸有较大影响,导致形状的变化及大小的改变。

[0010] 上述锰盐为醋酸锰、硝酸锰、氯化锰和硫酸锰中的一种;铈盐为醋酸铈、硝酸铈、氯化铈和硫酸铈中的一种;钨盐为钨酸铵、偏钨酸铵和磷钨酸中的一种。不同盐对二氧化钛载体的结合力不同,会导致活性组分分散性的差异,造成催化活性的变化。

[0011] 上述催化剂煅烧后锰氧化物质量、铈氧化物质量、钨氧化物的质量分数会影响催化剂的催化活性,不在上述质量分数范围的催化剂会导致负载量过高或过低,造成催化活性的下降,从而无法得到专利中提及的高效脱硝催化剂。

[0012] 上述煅烧升温速率为1-5 °C/min,煅烧温度为400~800 °C,若升温速率和煅烧温度超出此范围,则会引起催化剂的烧结,介孔结构的破坏,造成催化剂比表面积急剧下降,不利于催化剂的催化性能。

[0013] 本发明与现有技术相比,其优势如下:

[0014] (1)本催化剂使用锰铈钨三元活性组分,明显地提高了催化活性和稳定性。

[0015] (2)本催化剂使用介孔二氧化钛球为载体,极大地提高了催化剂的比表面积和抗毒性。

[0016] (3)本催化剂与传统钒钨钛催化剂相比,具有环境毒性小,催化活性高等优势,且制备过程简单,可以有效控制生产成本。

## 附图说明

[0017] 图1为本发明实施例一所得介孔二氧化钛球的透射电子显微镜(TEM)图像。

## 具体实施方式

[0018] 为了更清楚地说明本发明,列举以下实施例,但本发明可实施的情况并不仅限于实施例的范围。

[0019] 实施例一:

[0020] 取钛酸四异丙酯加入溶剂丙酮,配制成浓度为0.005 mol/L的溶液,室温下搅拌30 min,随后将溶液转移到水热釜中,填充率控制在60 %,在200 °C下反应12 h,由过滤收集产物,用去离子水和溶剂洗涤3次,于60 °C烘干,将产物置于管式炉中,以2 °C/min的速率升温至400 °C,煅烧2 h,随炉冷却后即得到介孔二氧化钛球。取介孔二氧化钛球,加入与介孔二氧化钛球质量比为1:20的去离子水,再加入乙酸锰、硝酸铈、偏钨酸铵,使得煅烧后锰氧化物质量、铈氧化物质量、钨氧化物质量分别占总质量的10 %、10 %、5 %,其余为二氧化钛,混合溶液在搅拌下于90 °C蒸干,产物经过研磨后置于管式炉中以2 °C/min的速率升温至500 °C,煅烧2 h,随炉冷却后即得到介孔二氧化钛球负载的Mn-Ce-W复合氧化物脱硝催化剂。

[0021] 测试上述催化剂的催化活性:将制备完成的催化剂放入固定床石英管反应器中进行活性测试,在反应温度90~480 °C,空速为40000 h<sup>-1</sup>的条件下,在150-360 °C之间均可保

持90 %以上的氮氧化物脱除率。模拟烟气由 $N_2$ 、 $O_2$ 、NO和 $NH_3$ 组成,其中NO/ $NH_3$ =1:1,体积浓度均为500 ppm, $O_2$ 浓度为3 %,平衡气为氮气。

[0022] 实施例二:

[0023] 取钛酸四异丙酯加入溶剂丙酮,配制成浓度为0.01 mol/L的溶液,室温下搅拌30 min,随后将溶液转移到水热釜中,填充率控制在70 %,在160 °C下反应12 h,由过滤收集产物,用去离子水和溶剂洗涤3次,于60 °C烘干,将产物置于管式炉中,以2 °C/min的速率升温至500 °C,煅烧2 h,随炉冷却后即得到介孔二氧化钛球。取介孔二氧化钛球,加入与介孔二氧化钛球质量比为1:30的去离子水,再加入硝酸锰、硝酸铈、偏钨酸铵,使得煅烧后锰氧化物质量、铈氧化物质量、钨氧化物质量分别占总质量的5 %、10 %、5 %,其余为二氧化钛,混合溶液在搅拌下于90 °C蒸干,产物经过研磨后置于管式炉中以2 °C/min的速率升温至600 °C,煅烧2 h,随炉冷却后即得到介孔二氧化钛球负载的Mn-Ce-W复合氧化物脱硝催化剂。

[0024] 测试上述催化剂的催化活性:将制备完成的催化剂放入固定床石英管反应器中进行活性测试,在反应温度90~480 °C,空速为40000 h<sup>-1</sup>的条件下,在180~380 °C之间均可保持87 %以上的氮氧化物脱除率。模拟烟气由 $N_2$ 、 $O_2$ 、NO和 $NH_3$ 组成,其中NO/ $NH_3$ =1:1,体积浓度均为500 ppm, $O_2$ 浓度为3 %,平衡气为氮气。

[0025] 实施例三:

[0026] 取钛酸四丁酯加入溶剂乙醇,配制成浓度为0.01 mol/L的溶液,室温下搅拌30 min,随后将溶液转移到水热釜中,填充率控制在70 %,在200 °C下反应12 h,由过滤收集产物,用去离子水和溶剂洗涤3次,于60 °C烘干,将产物置于管式炉中,以2 °C/min的速率升温至400 °C,煅烧4 h,随炉冷却后即得到介孔二氧化钛球。取介孔二氧化钛球,加入与介孔二氧化钛球质量比为1:50的去离子水,再加入硝酸锰、氯化铈、钨酸铵,使得煅烧后锰氧化物质量、铈氧化物质量、钨氧化物质量分别占总质量的10 %、5 %、5 %,其余为二氧化钛,混合溶液在搅拌下于90 °C蒸干,产物经过研磨后置于管式炉中以4 °C/min的速率升温至500 °C,煅烧4 h,随炉冷却后即得到介孔二氧化钛球负载的Mn-Ce-W复合氧化物脱硝催化剂。

[0027] 测试上述催化剂的催化活性:将制备完成的催化剂放入固定床石英管反应器中进行活性测试,在反应温度90~480 °C,空速为40000 h<sup>-1</sup>的条件下,在190~350 °C之间均可保持88 %以上的氮氧化物脱除率。模拟烟气由 $N_2$ 、 $O_2$ 、NO和 $NH_3$ 组成,其中NO/ $NH_3$ =1:1,体积浓度均为500 ppm, $O_2$ 浓度为3 %,平衡气为氮气。

[0028] 实施例四:

[0029] 取钛酸四丁酯加入溶剂乙二醇,配制成浓度为0.05 mol/L的溶液,室温下搅拌30 min,随后将溶液转移到水热釜中,填充率控制在80 %,在200 °C下反应24 h,由过滤收集产物,用去离子水和溶剂洗涤3次,于60 °C烘干,将产物置于管式炉中,以2 °C/min的速率升温至400 °C,煅烧2h,随炉冷却后即得到介孔二氧化钛球。取介孔二氧化钛球,加入与介孔二氧化钛球质量比为1:30的去离子水,再加入氯化锰、乙酸铈、磷钨酸,使得煅烧后锰氧化物质量、铈氧化物质量、钨氧化物质量分别占总质量的15 %、10 %、10 %,其余为二氧化钛,混合溶液在搅拌下于90 °C蒸干,产物经过研磨后置于管式炉中以2 °C/min的速率升温至500 °C,煅烧2 h,随炉冷却后即得到介孔二氧化钛球负载的Mn-Ce-W复合氧化物脱硝催化剂。

[0030] 测试上述催化剂的催化活性:将制备完成的催化剂放入固定床石英管反应器中进行活性测试,在反应温度90~480 °C,空速为40000 h<sup>-1</sup>的条件下,在180~370 °C之间均可保

持85 %以上的氮氧化物脱除率。模拟烟气由 $N_2$ 、 $O_2$ 、NO和 $NH_3$ 组成,其中NO/ $NH_3$ =1:1,体积浓度均为500 ppm, $O_2$ 浓度为3 %,平衡气为氮气。

[0031] 实施例五:

[0032] 取四氯化钛加入溶剂丙酮,配制成浓度为0.01 mol/L的溶液,室温下搅拌30 min,随后将溶液转移到水热釜中,填充率控制在60 %,在200 °C下反应12 h,由过滤收集产物,用去离子水和溶剂洗涤3次,于60 °C烘干,将产物置于管式炉中,以2 °C/min的速率升温至400 °C,煅烧2h,随炉冷却后即得到介孔二氧化钛球。取介孔二氧化钛球,加入与介孔二氧化钛球质量比为1:50的去离子水,再加入乙酸锰、硝酸铈、磷钨酸,使得煅烧后锰氧化物质量、铈氧化物质量、钨氧化物质量分别占总质量的10 %、5 %、5 %,其余为二氧化钛,混合溶液在搅拌下于90 °C蒸干,产物经过研磨后置于管式炉中以2 °C/min的速率升温至500 °C,煅烧2 h,随炉冷却后即得到介孔二氧化钛球负载的Mn-Ce-W复合氧化物脱硝催化剂。

[0033] 测试上述催化剂的催化活性:将制备完成的催化剂放入固定床石英管反应器中进行活性测试,在反应温度90~480 °C,空速为40000 h<sup>-1</sup>的条件下,在200-390 °C之间均可保持88 %以上的氮氧化物脱除率。模拟烟气由 $N_2$ 、 $O_2$ 、NO和 $NH_3$ 组成,其中NO/ $NH_3$ =1:1,体积浓度均为500 ppm, $O_2$ 浓度为3 %,平衡气为氮气。

[0034] 上述实施方式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,任何熟悉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,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,采用与本发明上述实施例相同或近似的步骤及结构,而得到的其他的介孔二氧化钛球负载的Mn-Ce-W复合氧化物脱硝催化剂的制备方法以及实施该方法制备的脱硝催化剂,均在本发明的保护范围之内。

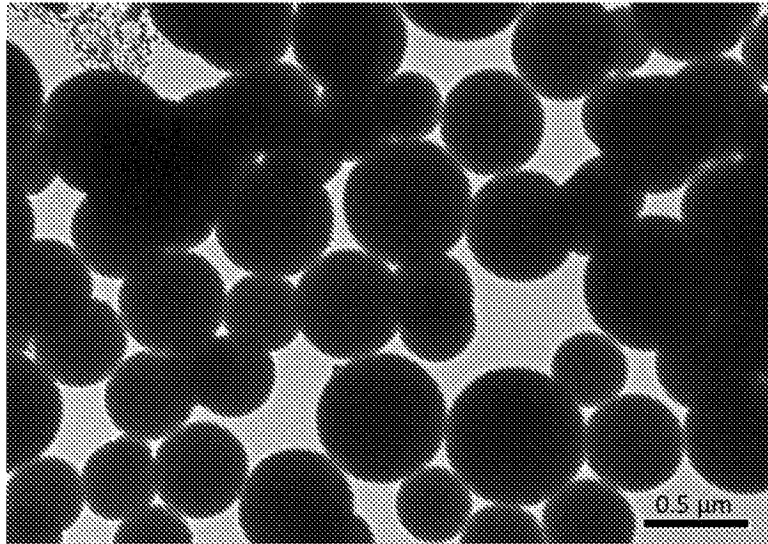


图1