



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114433074 A

(43) 申请公布日 2022.05.06

(21) 申请号 202210068399.1

B01D 53/86 (2006.01)

(22) 申请日 2022.01.20

(71) 申请人 大连海事大学

地址 116026 辽宁省大连市高新园区凌海
路1号

(72) 发明人 王晓峰 赵喆 许洋

(74) 专利代理机构 大连东方专利代理有限责任
公司 21212

专利代理师 赵淑梅 李馨

(51) Int.Cl.

B01J 23/34 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

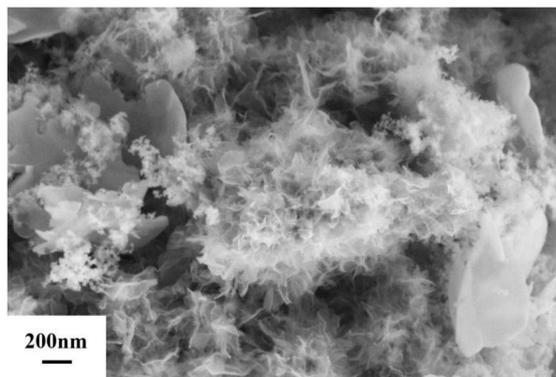
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种花瓣状锰铈复合氧化物脱硝催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种花瓣状锰铈复合氧化物脱硝催化剂及其制备方法,属于催化剂技术与环境保护领域。所述催化剂具有花瓣状结构,所述催化剂由锰铈复合氧化物构成。所述催化剂的制备方法包括以下步骤:(1)将高锰酸钾、硝酸锰水合物、硝酸铈水合物溶于去离子水中,搅拌混匀,随后加入水热反应釜中,在130~160℃温度下反应10~15h,随后冷却;(2)将步骤(1)得到的悬浊液洗涤、离心,随后烘干;(3)将步骤(2)得到的产物在空气气氛中焙烧,得到锰铈复合氧化物脱硝催化剂。本发明以水热法制备的锰铈复合氧化物脱硝催化剂具有丰富的活性位点和酸性位点,该催化剂具有花瓣状结构,有利于提供更多活性位点从而促进对气体的吸附。



1. 一种锰铈复合氧化物脱硝催化剂,其特征在于,所述催化剂具有花瓣状结构,所述催化剂由锰铈复合氧化物构成。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,所述催化剂比表面积为 $50\sim 80\text{m}^2/\text{g}$,所述催化剂中二氧化锰、二氧化铈的摩尔比为 $5:1\sim 1:1$ 。

3. 一种花瓣状锰铈复合氧化物脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 将高锰酸钾、硝酸锰水合物、硝酸铈水合物溶于去离子水中,搅拌混匀,随后加入水热反应釜中,在 $130\sim 160^\circ\text{C}$ 温度下反应 $10\sim 15\text{h}$,随后冷却;

(2) 将步骤(1)得到的悬浊液洗涤、离心,随后烘干;

(3) 将步骤(2)得到的产物在空气气氛中焙烧,得到锰铈复合氧化物脱硝催化剂。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,高锰酸钾、硝酸锰水合物、硝酸铈水合物与去离子水的质量比为 $5:(1\sim 4):(1\sim 4):180$ 。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,搅拌转速为 $100\sim 300\text{rpm}/\text{min}$,搅拌时间为 $1\sim 2\text{h}$ 。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,烘干时间为 $8\sim 16\text{h}$ 。

7. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,焙烧的温度为 $500\sim 700^\circ\text{C}$,焙烧时间为 $5\sim 9\text{h}$ 。

8. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,空气气氛中的空气流速为 $50\sim 300\text{ml}/\text{min}$,在空气气氛中以 $10\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率程序升温至 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 。

一种花瓣状锰铈复合氧化物脱硝催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种花瓣状锰铈复合氧化物脱硝催化剂及其制备方法,属于催化剂技术与环境保护领域。

背景技术

[0002] 目前,以柴油机为发动机的船舶排放的氮氧化物对环境造成了一系列的污染并对人类身体健康产生严重危害,因此,降低氮氧化物的排放对环境保护具有重要意义。船用柴油机依靠机内净化技术能处理50%的 NO_x ,无法满足日益严格的排放要求,因此机外净化技术逐渐成为未来的发展方向。其中, NH_3 -SCR技术因其脱硝效率高、技术成熟、操作方便而被广泛地用于船舶尾气脱硝方向,其技术核心是催化剂的创制。

[0003] 目前,对脱硝催化剂的技术要求主要是在高空速条件下在宽温度范围内具有良好的SCR活性、氮气选择性以及耐硫耐水性等。因此,开发一种新型结构脱硝催化剂对于船舶尾气脱硝处理具有重要的现实意义。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种锰铈复合氧化物脱硝催化剂及其制备方法,由水热法制备的具有花瓣状的锰铈复合氧化物催化剂是一种新型结构催化剂,其比表面积大、活性组分分散均匀,有利于更多活性位点的暴露以及SCR反应的进行。

[0005] 为实现上述目的,本发明技术方案如下:

[0006] 本发明一方面提供一种锰铈复合氧化物脱硝催化剂,所述催化剂具有花瓣状结构,所述催化剂由锰铈复合氧化物构成。

[0007] 上述技术方案中,进一步地,所述催化剂比表面积为 $50\sim 80\text{m}^2/\text{g}$,所述催化剂中二氧化锰、二氧化铈的摩尔比为 $5:1\sim 1:1$ 。

[0008] 本发明另一方面提供一种花瓣状锰铈复合氧化物脱硝催化剂的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0009] (1) 将高锰酸钾、硝酸锰水合物、硝酸铈水合物溶于去离子水中,搅拌混匀,随后加入水热反应釜中,在 $130\sim 160^\circ\text{C}$ 温度下反应 $10\sim 15\text{h}$,随后冷却;

[0010] (2) 将步骤(1)得到的悬浊液洗涤、离心,随后烘干;

[0011] (3) 将步骤(2)得到的产物在空气气氛中焙烧,得到锰铈复合氧化物脱硝催化剂。

[0012] 上述技术方案中,进一步地,所述步骤(1)中,高锰酸钾、硝酸锰水合物、硝酸铈水合物与去离子水的质量比为 $5:(1\sim 4):(1\sim 4):180$ 。

[0013] 上述技术方案中,进一步地,所述步骤(1)中,搅拌转速为 $100\sim 300\text{rpm}/\text{min}$,搅拌时间为 $1\sim 2\text{h}$ 。

[0014] 上述技术方案中,进一步地,所述步骤(2)中,烘干时间为 $8\sim 16\text{h}$ 。

[0015] 上述技术方案中,进一步地,所述步骤(3)中,焙烧的温度为 $500\sim 700^\circ\text{C}$,焙烧时间为 $5\sim 9\text{h}$ 。

[0016] 上述技术方案中,进一步地,所述步骤(3)中,空气气氛中的空气流速为50~300ml/min,在空气气氛中以10~20°C/min升温速率程序升温至500~700°C。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0018] (1) 本发明以水热法制备的锰铈复合氧化物脱硝催化剂具有丰富的活性位点和酸性位点,该催化剂具有花瓣状结构,有利于提供更多活性位点从而促进对气体的吸附;

[0019] (2) 在催化剂作用下,可在低温下(90°C)就能将80%的氮氧化物转化为N₂。

附图说明

[0020] 图1是实施例1中制得的催化剂的SEM图;

[0021] 图2是测试系统结构图;

[0022] 图3是实施例1、实施例2制得的催化剂对氮氧化物转化率图;

[0023] 图4为对比例1的催化剂对氮氧化物转化率图。

[0024] 1、N₂; 2、NH₃/N₂; 3、NO/N₂; 4、O₂; 5、SO₂/N₂; 6、混气罐; 7、蒸汽瓶; 8、管式加热炉和反应管; 9、烟气分析仪; 10、笑气检测器。

具体实施方式

[0025] 下面详细描述本发明的实施例。下面描述的实施例是示例的,仅用于解释本发明,而不能解释为对本发明的限制。

[0026] 本发明的脱硝催化剂,是用水热法将锰铈金属前体Mn(NO₃)₃·4H₂O、Ce(NO₃)₃·6H₂O、KMnO₄均匀分散通过水热法合成催化剂,随后在空气气氛下升温氧化,形成花瓣状结构。合成催化剂具体操作细节示于实施例1-2;以脱硝反应为催化剂评价反应,示于实施例3。

[0027] 实施例1

[0028] 实施例1中制得的催化剂的二氧化锰、二氧化铈的摩尔比为1:1,其制备方法包括以下步骤:

[0029] (1) 将0.4g四水合硝酸锰、0.4g六水合硝酸铈、1g高锰酸钾与36ml去离子水在搅拌状态下混合,其中搅拌的转速在300rpm/min,搅拌时间1.5h,随后将混合液转移至水热反应釜中,在140°C条件下水热反应12h;

[0030] (2) 待其冷却后得到悬浊液,将悬浊液用去离子水洗涤,洗涤约5~10次,随后将悬浊液离心烘干,烘干时间为12h;

[0031] (3) 然后在空气气氛中升温至500°C,保持6h。

[0032] 实施例1制得的催化剂的SEM图如图1所示,从图1中可以看出经过煅烧后催化剂呈现花瓣状的结构。

[0033] 实施例2

[0034] 实施例2中制得的催化剂的二氧化锰、二氧化铈的摩尔比为5:1,其制备方法包括以下步骤:

[0035] (1) 将0.63g四水合硝酸锰、0.17g六水合硝酸铈、1g高锰酸钾与36ml去离子水在搅拌状态下混合,其中搅拌的转速在300rpm/min,搅拌时间1.5h,随后将混合液转移至水热反应釜中,在140°C条件下水热反应12h;

[0036] (2) 待其冷却后得到悬浊液,将悬浊液用去离子水洗涤,洗涤约5~10次,随后将悬浊液离心烘干,烘干时间为12h;

[0037] (3) 然后在空气气氛中升温至500℃,保持6h。

[0038] 实施例3

[0039] 将实施例1、实施例2制得的催化剂填装在自制石英反应管中,通入混合气体,调整GHSV为100000~130000h⁻¹,在测试过程中升高温度来测试其活性;在各温度点利用烟气分析仪检测其NO浓度,利用笑气检测器检测其N₂O的生成量。

[0040] 测试系统结构如图2所示。

[0041] 图3为不同比例的锰铈复合氧化物的NO催化活性。

[0042] 对比例1

[0043] 将与实施例1相同元素制成的壳核结构催化剂进行性能测试对比,将催化剂填装在自制石英反应管中,通入混合气体,调整GHSV为100000~130000h⁻¹,在测试过程中升高温度来测试其活性;在各温度点利用烟气分析仪检测其NO浓度,利用笑气检测器检测其N₂O的生成量。

[0044] 测试系统结构如图2所示。

[0045] 图4为对比例1锰铈复合氧化物的NO催化活性测试结果,由图3与图4对比发现,由水热法制成的Mn_xCe_y催化剂在低温条件下性能具有明显的提升,在80℃即可达到80%以上转化率,在80~360℃的宽温度区间内NO转化率均在80%以上,而对比例1中CeO₂@MnO₂催化剂在330℃时NO转化率才达到80%且80%NO转化率温度区间仅有50℃。由此可以看出本发明制得的Mn_xCe_y催化剂具有优异的低温活性。

[0046] 以上实施例仅仅是本发明的优选施例,并非对于实施方式的限定。本发明的保护范围应当以权利要求所限定的范围为准。在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

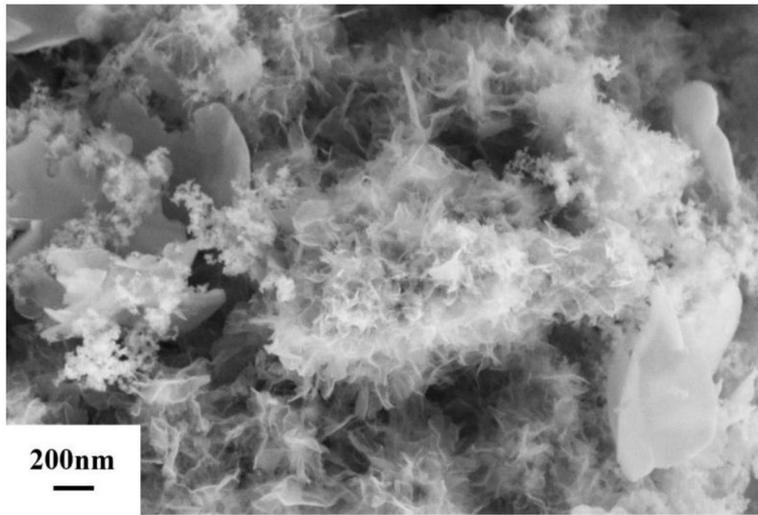


图1

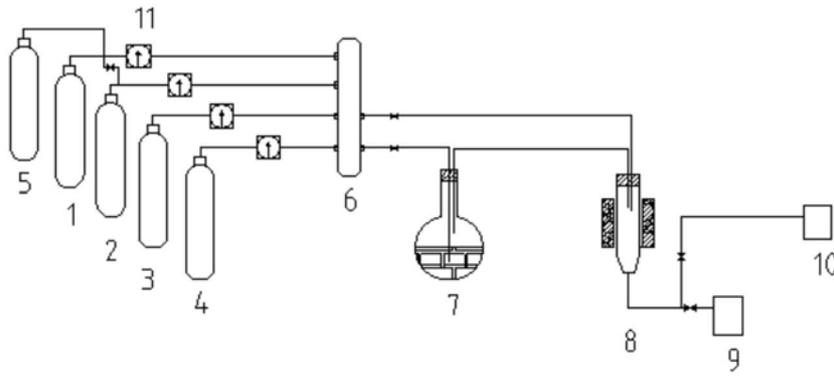


图2

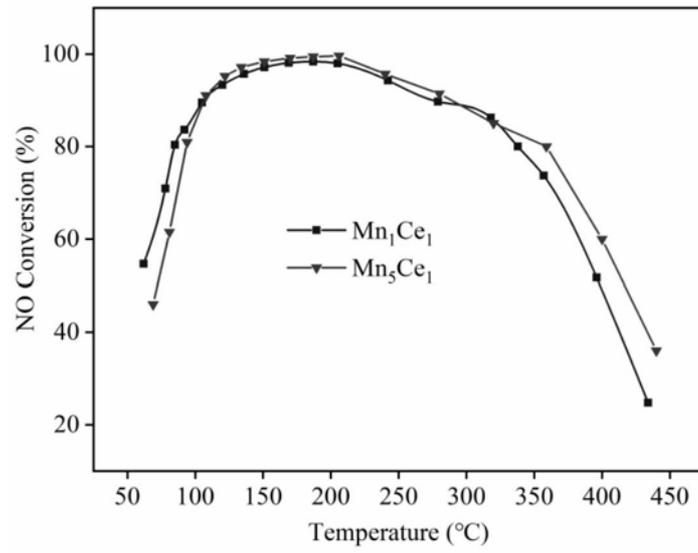


图3

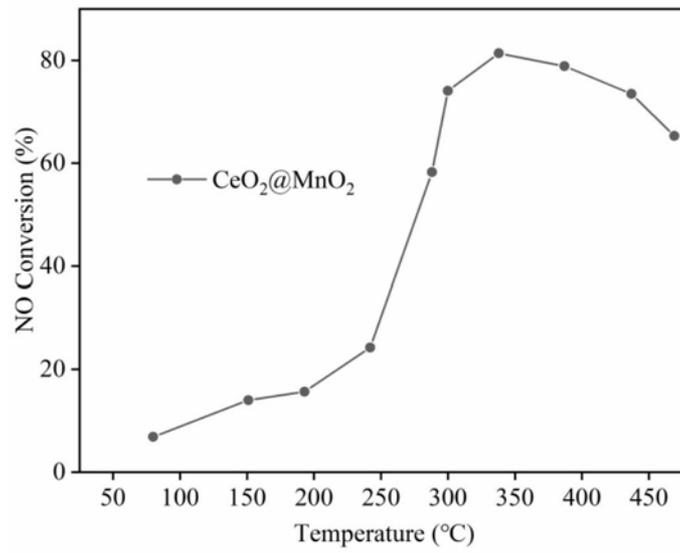


图4