



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101972649 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 201010528057. 0

(22) 申请日 2010. 11. 02

(73) 专利权人 浙江德纳希环保科技股份有限公司

地址 310013 浙江省杭州市西湖区西溪路
525 号浙江大学科技园 C706

(72) 发明人 李乾 聂安民 孙祖芳 易志龙

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务有限公司
33200

代理人 韩介梅

(51) Int. Cl.

B01J 23/34 (2006. 01)

B01J 37/34 (2006. 01)

B01D 53/86 (2006. 01)

B01D 53/56 (2006. 01)

(56) 对比文件

Wei Tian, et al.. Low-temperature catalytic oxidation of chlorobenzene over MnO_x/TiO₂-CNTs nano-composites prepared by wet synthesis methods. 《Catalysis Communications》. 2010, (第 11 期), 第 1185-1188 页.

审查员 罗志昕

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

去除焚烧烟气中氮氧化物的钒锰复合催化剂及制备方法

(57) 摘要

本发明的去除焚烧烟气中氮氧化物的钒锰复合催化剂,是以碳纳米管和二氧化钛为复合载体,以 MnO_x 和 V₂O₅ 复合组分为活性成分,催化剂中活性组分的原子比 V : Mn = 1 ~ 5, 各组分的质量百分比含量为 : 活性组分 1 ~ 20%, 碳纳米管 5 ~ 10%, 余量为二氧化钛。该催化剂可以采用溶剂热法、溶胶凝胶法或和共沉淀法制备。本发明的催化剂将 CNTs 和 TiO₂ 同时作为载体,极大地增加了催化剂的比表面积,降低了反应温度。该催化剂将 MO_x 和 V₂O₅ 混合在一起作为活性组分,使催化剂有较宽的反应温度范围,催化效率随温度的升高逐渐增大,250℃时达到 97% 的 NO_x 脱除率。可广泛用于去除燃煤电厂、垃圾焚烧、冶金工业,汽车尾气等排放的氮氧化物。

1. 去除焚烧烟气中氮氧化物的钒锰复合催化剂的制备方法,该催化剂以碳纳米管和二氧化钛为复合载体,以 MnO_x 和 V_2O_5 复合组分为活性成分,催化剂中活性组分的原子比 $V : Mn = 1 \sim 5$,催化剂中各组分的质量百分比含量为:

活性组分 1 ~ 20%,

碳纳米管 5 ~ 10%,

余量为二氧化钛;

其制备步骤如下:

1) 按上述的质量百分比含量称取碳纳米管,将碳纳米管超声分散在无水乙醇中,并加入硝酸,无水乙醇和硝酸的体积比为 13 ~ 10 : 1,得 A 溶液;

2) 将钛酸四丁酯超声分散在无水乙醇中,钛酸四丁酯和无水乙醇的体积比为 1 : 2 ~ 5,得 B 溶液;

3) 将乙酸锰超声振荡溶于乙酸中,并加入无水乙醇,乙酸锰:乙酸:无水乙醇的体积比为 1 : 10 ~ 15 : 10 ~ 15,得 C 溶液;

4) 将偏钒酸铵超声振荡溶于草酸并加入无水乙醇,偏钒酸铵和草酸的质量比为 1 : 2 ~ 3,偏钒酸铵和无水乙醇的体积比为 1 : 6 ~ 20,得 D 溶液;

5) 将 D 溶液与 C 溶液的混合溶液在超声振荡下加入到 B 溶液中得 E 溶液,再将 E 溶液加入到 A 溶液中,超声振荡充分混合后,置于反应釜中,在 230℃ 下保温至少 2h,冷却至室温,抽滤并用去离子水洗涤至中性,干燥,得到去除焚烧烟气中氮氧化物的钒锰复合催化剂。

2. 去除焚烧烟气中氮氧化物的钒锰复合催化剂的制备方法,该催化剂以碳纳米管和二氧化钛为复合载体,以 MnO_x 和 V_2O_5 复合组分为活性成分,催化剂中活性组分的原子比 $V : Mn = 1 \sim 5$,催化剂中各组分的质量百分比含量为:

活性组分 1 ~ 20%,

碳纳米管 5 ~ 10%,

余量为二氧化钛;

其制备步骤如下:

1) 按上述的质量百分比含量称取碳纳米管,将碳纳米管超声分散在无水乙醇中,并加入硝酸,无水乙醇和硝酸的体积比为 13 ~ 10 : 1,得 A 溶液;

2) 将钛酸四丁酯超声分散在无水乙醇中,钛酸四丁酯和无水乙醇的体积比为 1 : 2 ~ 5,得 B 溶液;

3) 将乙酸锰超声振荡溶于乙酸中,并加入无水乙醇,乙酸锰:乙酸:无水乙醇的体积比为 1 : 10 ~ 15 : 10 ~ 15,得 C 溶液;

4) 将偏钒酸铵超声振荡溶于草酸并加入无水乙醇,偏钒酸铵和草酸的质量比为 1 : 2 ~ 3,偏钒酸铵和无水乙醇的体积比为 1 : 6 ~ 20,得 D 溶液;

5) 在超声振荡下,将去离子水加入到 D 溶液与 C 溶液的混合溶液中,然后再滴加入到 A 溶液和 B 溶液的混合溶液中,形成溶胶,其中去离子水与 D 溶液和 C 溶液的混合溶液的体积比为 1 : 30 ~ 50;

6) 将溶胶在室温下陈化至形成凝胶,将所得凝胶烘干研磨后放在马弗炉中于 450℃ ~ 500℃ 下加热 2 ~ 3h,得到去除焚烧烟气中氮氧化物的钒锰复合催化剂。

3. 去除焚烧烟气中氮氧化物的钒锰复合催化剂的制备方法,该催化剂以碳纳米管和

二氧化钛为复合载体,以 MnO_x 和 V_2O_5 复合组分为活性成分,催化剂中活性组分的原子比 $V : Mn = 1 \sim 5$,催化剂中各组分的质量百分比含量为:

活性组分 1 ~ 20%,

碳纳米管 5 ~ 10%,

余量为二氧化钛;

其制备步骤如下:

- 1) 按上述的质量百分比含量称取碳纳米管,将碳纳米管超声分散在水中,得 A 溶液;
- 2) 将偏钒酸铵溶解在草酸中,乙酸锰溶解在乙酸中,偏钒酸铵和草酸的质量比为 1 : 2 ~ 3,乙酸锰:乙酸的体积比为 1 : 10 ~ 15,然后混合超声振荡,得 B 溶液;
- 3) 将硫酸钛在超声震荡下溶于水中,配制成质量浓度为 20 ~ 30% 的硫酸钛水溶液;
- 4) 将 A 溶液、B 溶液和硫酸钛水溶液超声振荡充分混合,再滴加氨水至形成沉淀,抽滤,洗涤,烘干后在马弗炉中于 $450^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 下加热 2 ~ 3h,得到去除焚烧烟气中氮氧化物的钒锰复合催化剂。

去除焚烧烟气中氮氧化物的钒锰复合催化剂及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可去除汽车尾气、燃煤电厂、冶金工业、垃圾焚烧等过程中排放的氮氧化物 (NO_x) 的催化剂及制备方法。

背景技术

[0002] 上世纪 40 年代开始报道 NO_x 的危害,到 60 年代 NO_x 被正式确认为主要的大气污染物之一。通常所说的 NO_x 包括 NO 和 NO₂ 等,其中 NO 占典型燃煤烟气 NO_x 的 95%,其余为 NO₂。NO 会与血液中的血红蛋白结合使运输血液的能力下降,造成缺氧;NO 具有致癌作用,会对细胞分裂和遗传信息产生不良影响;在大气中,NO 在 O₂ 作用下会被缓慢氧化成 NO₂,生成的 NO₂ 进入人体的呼吸系统,导致肺部和支气管疾病。NO₂ 是酸雨中硝酸和亚硝酸的前驱体;在紫外光照射下,NO₂ 会与大气中的碳氢化合物作用,生成化学烟雾和臭氧,酸雨和光化学烟雾会引起农作物和森林大面积枯死,酸雨还会腐蚀建筑和设备,光化学烟雾具有明显的致癌作用,近地层大气中臭氧会对中枢神经造成极大的伤害。总之,氮氧化物会给人体健康、生态环境和国民经济带来严重的破坏。

[0003] 发达国家对电厂 NO_x 排放有严格的规定:日本的全国 NO_x 排放标准是新建大型燃气、燃油和燃煤电站不超过 60,130 和 200ppm,而地方政府为了满足国家空气质量标准,将排放标准分别下降到 15,30 和 60ppm,燃气机轮要求低于 5ppm;欧洲新建大型燃气、燃油和燃煤电站的 NO_x 排放标准分别为 30-50,55-75 和 50-100ppm,燃气轮机为 25ppm(15% O₂,干基);美国臭氧可接纳地区要求使用 BACT 技术。臭氧不可接纳地区使用 LAER 技术,并且规定在 2003 年臭氧季节(5 月-9 月)达到 100ppm 的排放要求。

[0004] 我国 NO_x 污染严重,一些特大城市氮氧化物超标严重,环境容量基本饱和,在一些地区甚至出现了光化学烟雾。由于 NO_x 排放量的持续快速增长,使得目前 SO₂ 控制取得的成就对于降低酸雨强度和频率方面效果不明显。广州地区酸雨中 NO₃⁻ 在阴离子中的含量已从“七五”期间的 8.2% 上升到“九五”期间的 16.4%,酸雨开始有硫酸型向硫酸-硝酸复合型转变。我们已经从脱硫时代进入了脱硝时代。为了控制电厂 NO_x 的排放,我国从 2004 年 1 月 1 日起执行新的《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223-2003),严格控制 NO_x 的排放;在最新的《排污费征收使用管理条例》中规定,从 2005 年 7 月起对 NO_x 征收每年污染当量数 0.6 元的排污费。随着新标准的实施和排污费的征收,我国的脱硝事业开始驶入快车道。

[0005] 常用的烟气脱硝技术包括选择性还原催化还原 (SCR) 和选择性非催化还原 (SNCR) 等。作为主要的烟气脱硝技术,SCR 脱硝技术具有效率高、选择性好、运行稳定可靠等优点,自七十年代后期在日本安装第一台电厂 SCR 装置以来,得到迅猛发展;欧洲自 1985 年引进 SCR 技术以来,得到迅速普及,目前装机容量已达 60,000MW;近年来美国 SCR 脱硝发展迅速,SCR 脱硝装置成为电厂必备。在 SCR 系统中,催化剂是关键,对脱硝成本有很大贡献。最初人们使用的是贵金属催化剂,由于烟气成分复杂,含有较多的粉尘、SO₂ 和微量元素等,会造成该类催化剂中毒、磨损、堵塞等,所以在常规脱硝中很快被耐中毒和堵塞的金属氧化物催化剂所代替。目前工业化的催化剂主要是以钒基催化剂为主,工作温度在

300-400℃,因此一般 SCR 系统都安装在高灰段。近年的研究发现,以 MnO_x 为主的催化剂显示优越的低温活性。但是 MnO_x 和钒基催化剂在一起时却显示了相互的抑制作用。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种去除焚烧烟气中氮氧化物的钒锰复合催化剂及制备方法,使 SCR 系统可以在一个很宽的工作范围内显示优异的催化性能。

[0007] 本发明的去除焚烧烟气中氮氧化物的钒锰复合催化剂,是以碳纳米管和二氧化钛为复合载体,以 MnO_x 和 V_2O_5 复合组分为活性成分,催化剂中活性组分的原子比 $V : Mn = 1 \sim 5$,催化剂中各组分的质量百分比含量为:

[0008] 活性组分 1 ~ 20%,

[0009] 碳纳米管 5 ~ 10%,

[0010] 余量为二氧化钛。

[0011] 上述复合载体中二氧化钛以锐钛矿晶形存在, MnO_x 是 Mn_2O_3 和 MnO_2 的混合物,且钒和锰的氧化物以无定形态分散在载体表面。

[0012] 去除焚烧烟气中氮氧化物的钒锰复合催化剂的制备方法,有以下三种方案。

[0013] 方案一,采用溶剂热法,其步骤如下:

[0014] 1) 按权利要求 1 的质量百分比含量称取碳纳米管,将碳纳米管超声分散在无水乙醇中,并加入硝酸,无水乙醇和硝酸的体积比为 13 ~ 10 : 1,得 A 溶液;

[0015] 2) 将钛酸四丁酯超声分散在无水乙醇中,钛酸四丁酯和无水乙醇的体积比为 1 : 2 ~ 5,得 B 溶液;

[0016] 3) 将乙酸锰超声振荡溶于乙酸中,并加入无水乙醇,乙酸锰:乙酸:无水乙醇的体积比为 1 : 10 ~ 15 : 10 ~ 15,得 C 溶液;

[0017] 4) 将偏钒酸铵超声振荡溶于草酸并加入无水乙醇,偏钒酸铵和草酸的质量比为 1 : 2 ~ 3,偏钒酸铵和无水乙醇的体积比为 1 : 6 ~ 20,得 D 溶液;

[0018] 5) 将 D 溶液与 C 溶液的混合溶液在超声振荡下加入到 B 溶液中得 E 溶液,再将 E 溶液加入到 A 溶液中,超声振荡充分混合后,置于反应釜中。在 230℃ 下保温至少 2h,冷却至室温,抽滤并用去离子水洗涤至中性,干燥,得到去除焚烧烟气中氮氧化物的钒锰复合催化剂。

[0019] 方案二,采用溶胶凝胶法,其步骤如下:

[0020] 1) 按权利要求 1 的质量百分比含量称取碳纳米管,将碳纳米管超声分散在无水乙醇中,并加入硝酸,无水乙醇和硝酸的体积比为 13 ~ 10 : 1,得 A 溶液;

[0021] 2) 将钛酸四丁酯超声分散在无水乙醇中,钛酸四丁酯和无水乙醇的体积比为 1 : 2 ~ 5,得 B 溶液;

[0022] 3) 将乙酸锰超声振荡溶于乙酸中,并加入无水乙醇,乙酸锰:乙酸:无水乙醇的体积比为 1 : 10 ~ 15 : 10 ~ 15,得 C 溶液;

[0023] 4) 将偏钒酸铵超声振荡溶于草酸并加入无水乙醇,偏钒酸铵和草酸的质量比为 1 : 2 ~ 3,偏钒酸铵和无水乙醇的体积比为 1 : 6 ~ 20,得 D 溶液;

[0024] 5) 在超声振荡下,将去离子水加入到 D 溶液与 C 溶液的混合溶液中,然后再滴加入到 A 溶液和 B 溶液的混合溶液中,形成溶胶,其中去离子水与 D 溶液和 C 溶液的混合溶液的

体积比为 1 : 30 ~ 50。

[0025] 6) 将溶胶在室温下陈化至形成凝胶,将所得凝胶烘干研磨后放在马弗炉中于 450℃~500℃下加热 2~3h,得到去除焚烧烟气中氮氧化物的钒锰复合催化剂。

[0026] 方案三,采用共沉淀法,其步骤如下:

[0027] 1) 按权利要求 1 的质量百分比含量称取碳纳米管,将碳纳米管超声分散在水中,得 A 溶液;

[0028] 2) 将偏钒酸铵溶解在草酸中,乙酸锰溶解在乙酸中,偏钒酸铵和草酸的质量比为 1 : 2 ~ 3,乙酸锰:乙酸的体积比为 1 : 10 ~ 15,然后混合超声振荡,得 B 溶液;

[0029] 3) 将硫酸钛在超声震荡下溶于水中,配制成质量浓度为 20 ~ 30% 的硫酸钛水溶液;

[0030] 4) 将 A 溶液、B 溶液和硫酸钛水溶液超声振荡充分混合,再滴加氨水至形成沉淀,抽滤,洗涤,烘干后在马弗炉中于 450℃~500℃下加热 2~3h,得到去除焚烧烟气中氮氧化物的钒锰复合催化剂。

[0031] 本发明的催化剂将碳纳米管 (CNTs) 和二氧化钛 (TiO₂) 同时作为载体,极大地增加了催化剂的比表面积,降低了反应温度。该催化剂将 MO_x 和 V₂O₅ 混合在一起作为活性组分,结合了钒在高温下的催化作用和锰在中低温下的催化作用,产生了明显的加和作用,极大提高了催化剂在低温下的反应活性。使本发明催化剂有较宽的反应温度范围。在 100℃到 300℃的温度范围内,催化效率随温度的升高逐渐增大,250℃时达到 97% 的 NO_x 脱除率。本发明的催化剂可用于去除燃煤电厂、垃圾焚烧、冶金工业,汽车尾气等排放的氮氧化物 (NO_x)。

附图说明

[0032] 图 1 为催化剂的典型 X 射线衍射 (XRD) 图,在催化剂的浓度较低时,活性成分以无定形态存在。

[0033] 图 2 为催化剂的典型扫描电镜 (SEM) 图,可以看到粒径在 10 纳米左右的颗粒均匀地分布在碳纳米管表面,极大增加了催化剂的比表面积。

具体实施方式

[0034] 实施例 1:采用溶剂热法

[0035] 将 7g 碳纳米管加入到 500ml 无水乙醇中并加入 50ml 硝酸,超声振荡 1h 得 A 溶液。将 350ml 钛酸四丁酯在超声振荡条件下加入到 700ml 无水乙醇中,振荡 1h 得 B 溶液。将 1g 乙酸锰加入到 5ml 乙酸和 50ml 无水乙醇中,振荡 1h 得 C 溶液。将 0.6g 偏钒酸铵和 1.2g 草酸加入到 50ml 无水乙醇中,振荡 1h 得 D 溶液。把 C 溶液和 D 溶液混合,缓慢加入到 B 溶液中,然后再加入到 A 溶液中,振荡 1~2h 后装入到反应釜中,在 230℃保温 2h。冷却至室温后,抽滤,用去离子水洗涤至中性,烘干后研磨即得催化剂。催化剂的相组成见图 1,二氧化钛以锐钛矿晶形存在,活性组分以无定形态存在。催化剂的形貌见图 2,粒径在 10 纳米左右的颗粒均匀地分布在碳纳米管表面,极大增加了催化剂的比表面积。

[0036] 将所得催化剂掺入 20% 的膨润土加入少量水涂在 3cm×10cm 的铝片上待用。实验测试条件为 NH₃550ppm ~ 1000ppm,NO_x 550ppm ~ 1000ppm,O₂6% ~ 10%,空速 36000h⁻¹,在

225℃可达 90%的转化率。

[0037] 实施例 2:采用溶剂热法

[0038] 将 7g 碳纳米管加入到 500ml 无水乙醇中并加入 50ml 硝酸,超声振荡 1h 得 A 溶液。将 350ml 钛酸四丁酯在超声振荡条件下加入到 700ml 无水乙醇中,振荡 1h 得 B 溶液。将 10g 乙酸锰加入到 50ml 乙酸和 50ml 无水乙醇中,振荡 1h 得 C 溶液。将 6g 偏钒酸铵和 12g 草酸加入到 50ml 无水乙醇中,振荡 1h 得 D 溶液。把 C 溶液和 D 溶液混合,缓慢加入到 B 溶液中,然后再加入到 A 溶液中,振荡 1 ~ 2h 后装入到反应釜中,在 230℃保温 2h。冷却至室温后,抽滤,用去离子水洗涤至中性,烘干后研磨即得催化剂。

[0039] 将所得催化剂掺入 20%的膨润土加入少量水涂在 3cm×10cm 的铝片上待用。实验测试条件为 NH_3 550ppm ~ 1000ppm, NO_x 550ppm ~ 1000ppm, O_2 6% ~ 10%,空速 36000h^{-1} ,在 225℃可达 92%的转化率。

[0040] 实施例 3:采用溶剂热法

[0041] 将 7g 碳纳米管加入到 500ml 无水乙醇中并加入 50ml 硝酸,超声振荡 1h 得 A 溶液。将 350ml 钛酸四丁酯在超声振荡条件下加入到 700ml 无水乙醇中,振荡 1h 得 B 溶液。将 20g 乙酸锰加入到 100ml 乙酸和 50ml 无水乙醇中,振荡 1h 得 C 溶液。将 12g 偏钒酸铵和 24g 草酸加入到 50ml 无水乙醇中,振荡 1h 得 D 溶液。把 C 溶液和 D 溶液混合,缓慢加入到 B 溶液中,然后再加入到 A 溶液中,振荡 1 ~ 2h 后装入到反应釜中,在 230℃保温 2h。冷却至室温后,抽滤,用去离子水洗涤至中性,烘干后研磨即得催化剂。

[0042] 将所得催化剂掺入 20%的膨润土加入少量水涂在 3cm×10cm 的铝片上待用。实验测试条件为 NH_3 550ppm ~ 1000ppm, NO_x 550ppm ~ 1000ppm, O_2 6% ~ 10%,空速 36000h^{-1} ,在 225℃可达 94%的转化率。

[0043] 实施例 4:采用溶胶凝胶法

[0044] 将 7g 碳纳米管加入到 500ml 无水乙醇中并加入 50ml 硝酸,超声振荡 1h 得 A 溶液。将 350ml 钛酸四丁酯在超声振荡条件下加入到 700ml 无水乙醇中,振荡 1h 得 B 溶液。将 1g 乙酸锰加入到 5ml 乙酸和 50ml 无水乙醇中,振荡 1h 得 C 溶液。将 0.6g 偏钒酸铵和 1.2g 草酸加入到 50ml 无水乙醇中,振荡 1h 得 D 溶液。把 C 溶液和 D 溶液混合加入 15ml 水,再缓慢加入到 B 和 A 的混合溶液中,形成溶胶,陈化至凝胶形成,烘干后在 500℃下加热 2h 研磨即得催化剂。

[0045] 将所得催化剂掺入 20%的膨润土加入少量水涂在 3cm×10cm 的铝片上待用。实验测试条件为 NH_3 550ppm, NO_x 550ppm, O_2 6%,空速 36000h^{-1} ,在 225℃可达 86%的转化率。

[0046] 实施例 5:采用溶胶凝胶法

[0047] 将 7g 碳纳米管加入到 500ml 无水乙醇中并加入 50ml 硝酸,超声振荡 1h 得 A 溶液。将 350ml 钛酸四丁酯在超声振荡条件下加入到 700ml 无水乙醇中,振荡 1h 得 B 溶液。将 10g 乙酸锰加入到 50ml 乙酸和 50ml 无水乙醇中,振荡 1h 得 C 溶液。将 6g 偏钒酸铵和 12g 草酸加入到 50ml 无水乙醇中,振荡 1h 得 D 溶液。把 C 溶液和 D 溶液混合加入 15ml 水,再缓慢加入到 B 和 A 的混合溶液中,形成溶胶,陈化至凝胶形成,烘干后在 500℃下加热 2h 研磨即得催化剂。

[0048] 将所得催化剂掺入 20%的膨润土加入少量水涂在 3cm×10cm 的铝片上待用。实验测试条件为 NH_3 550ppm, NO_x 550ppm, O_2 6%,空速 36000h^{-1} ,在 225℃可达 90%的转化率。

[0049] 实施例 6 :采用溶胶凝胶法

[0050] 将 7g 碳纳米管加入到 500ml 无水乙醇中并加入 50ml 硝酸,超声振荡 1h 得 A 溶液。将 350ml 钛酸四丁酯在超声振荡条件下加入到 700ml 无水乙醇中,振荡 1h 得 B 溶液。将 20g 乙酸锰加入到 100ml 乙酸和 50ml 无水乙醇中,振荡 1h 得 C 溶液。将 12g 偏钒酸铵和 24g 草酸加入到 50ml 无水乙醇中,振荡 1h 得 D 溶液。把 C 溶液和 D 溶液混合加入 15ml 水,再缓慢加入到 B 和 A 的混合溶液中,形成溶胶,陈化至凝胶形成,烘干后在 500℃ 下加热 2h 研磨即得催化剂。将所得催化剂掺入 20% 的膨润土加入少量水涂在 3cm×10cm 的铝片上待用。实验测试条件为 NH_3 550ppm, NO_x 550ppm, O_2 6%, 空速 36000h^{-1} , 在 225℃ 可达 92% 的转化率

[0051] 实施例 7 :采用共沉淀法

[0052] 将 7g 碳纳米管加入到 500ml 去离子水中,超声振荡 1h 得 A 溶液。将 240g 硫酸钛在超声振荡条件下加入到 700ml 去离子水中,振荡 1h 得 B 溶液。将 1g 乙酸锰加入到 5ml 乙酸,振荡 1h 得 C 溶液。将 0.6g 偏钒酸铵和 1.2g 草酸加入到 50ml 水中,振荡 1h 得 D 溶液。把 C 溶液和 D 溶液混合,缓慢加入到 B 和 A 的混合溶液中溶液中,振荡 1~2h 后,然后缓慢滴加氨水之沉淀形成。抽滤,用去离子水洗涤至中性,烘干后在 500℃ 下加热 2h 研磨即得催化剂。

[0053] 将所得催化剂掺入 20% 的膨润土加入少量水涂在 3cm×10cm 的铝片上待用。实验测试条件为 NH_3 550ppm, NO_x 550ppm, O_2 6%, 空速 36000h^{-1} , 在 250℃ 可达 82% 的转化率。

[0054] 实施例 8 :采用共沉淀法

[0055] 将 7g 碳纳米管加入到 500ml 去离子水中,超声振荡 1h 得 A 溶液。将 240g 硫酸钛在超声振荡条件下加入到 700ml 去离子水中,振荡 1h 得 B 溶液。将 10g 乙酸锰加入到 50ml 乙酸,振荡 1h 得 C 溶液。将 6g 偏钒酸铵和 12g 草酸加入到 50ml 水中,振荡 1h 得 D 溶液。把 C 溶液和 D 溶液混合,缓慢加入到 B 和 A 的混合溶液中溶液中,振荡 1~2h 后,然后缓慢滴加氨水之沉淀形成。抽滤,用去离子水洗涤至中性,烘干后在 500℃ 下加热 2h 研磨即得催化剂。

[0056] 将所得催化剂掺入 20% 的膨润土加入少量水涂在 3cm×10cm 的铝片上待用。实验测试条件为 NH_3 550ppm, NO_x 550ppm, O_2 6%, 空速 36000h^{-1} , 在 250℃ 可达 87% 的转化率。

[0057] 实施例 9 :采用共沉淀法

[0058] 将 7g 碳纳米管加入到 500ml 去离子水中,超声振荡 1h 得 A 溶液。将 240g 硫酸钛在超声振荡条件下加入到 700ml 去离子水中,振荡 1h 得 B 溶液。将 20g 乙酸锰加入到 100ml 乙酸,振荡 1h 得 C 溶液。将 12g 偏钒酸铵和 24g 草酸加入到 50ml 水中,振荡 1h 得 D 溶液。把 C 溶液和 D 溶液混合,缓慢加入到 B 和 A 的混合溶液中溶液中,振荡 1~2h 后,然后缓慢滴加氨水之沉淀形成。抽滤,用去离子水洗涤至中性,烘干后在 500℃ 下加热 2h 研磨即得催化剂。

[0059] 将所得催化剂掺入 20% 的膨润土加入少量水涂在 3cm×10cm 的铝片上待用。实验测试条件为 NH_3 550ppm, NO_x 550ppm, O_2 6%, 空速 36000h^{-1} , 在 250℃ 可达 89% 的转化率。

[0060] 需要强调的是,上述实施例虽然对本发明作了较为详细的说明,但这不是对本发明的限制,任何不超出本发明实质精神内的发明创造,均落入本发明的保护范围内。

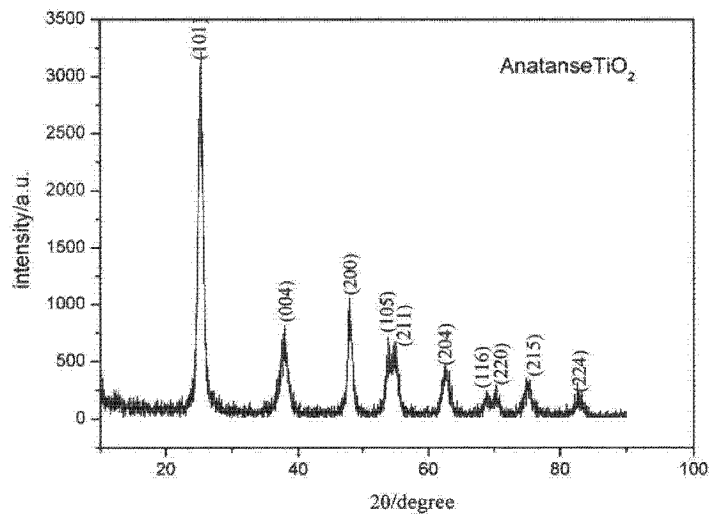


图 1



图 2