



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107913711 B

(45)授权公告日 2020.04.17

(21)申请号 201610881456.2

*B01D 53/86*(2006.01)

(22)申请日 2016.10.09

*B01D 53/56*(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107913711 A

(56)对比文件

CN 1511615 A,2004.07.14,

CN 1511615 A,2004.07.14,

(43)申请公布日 2018.04.17

CN 102872704 A,2013.01.16,

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

CN 1370618 A,2002.09.25,

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

CN 102734812 A,2012.10.17,

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海  
石油化工研究院

审查员 祝进成

(72)发明人 陈航宁 郭宗英 吴粮华 姜家乐

(51)Int.Cl.

*B01J 23/72*(2006.01)

*B01J 23/888*(2006.01)

*B01J 23/30*(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

含氰废气氧化脱氰催化剂

(57)摘要

本发明涉及含氰废气氧化脱氰催化剂及其催化剂的制备方法。用以解决含氰废气用现有催化剂处理后的尾气中NO<sub>x</sub>含量高的问题。本发明通过采用含氰废气氧化脱氰催化剂,以重量份计,包括以下组分:(1)10~90份的催化剂载体;(2)0.1~20份氧化铜的技术方案,较好地解决了该问题,可用于含氰废气中氰化物的脱除。

1. 含氰废气氧化脱氰催化剂,以重量份计,包括以下组分:
  - (1) 10~90份的催化剂载体;
  - (2) 0.1~20份氧化铜;
  - (3) 0.1~70份氧化钨;
  - (4) 0.01~1份硫酸钠,所述的催化剂载体为 $\text{SiO}_2$ 。
2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征是所述的催化剂为蜂窝型、三叶草型、柱状或球形。
3. 一种根据权利要求1所述的包括氧化铜、氧化钨、硫酸钠和催化剂载体的含氰废气氧化脱氰催化剂的制备方法,包括
  - i) 将含铜化合物和硫酸钠的溶液与氧化钨混合,干燥,得到催化剂前躯体;
  - ii) 将催化剂前躯体与催化剂载体混合成型,经干燥、焙烧,制得催化剂。
4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征是焙烧的温度为 $300\sim 800^\circ\text{C}$ 。
5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征是焙烧的时间是2~8小时。
6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征是所述含铜化合物为铜盐。
7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征是所述铜盐选自硝酸铜、氯化铜、硫酸铜和醋酸铜中的至少一种。
8. 权利要求1或2所述催化剂在含氰废气催化氧化脱氰中的应用。

## 含氰废气氧化脱氰催化剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含氰废气氧化脱氰催化剂及其制备方法。

### 技术背景

[0002] 工业上含氰废气主要污染源来自于焦化厂、氰化物厂、电镀厂及碳纤维生产过程。该类废气是一种危害生物健康的剧毒污染物,必须经过严格的处理,经检测合格后,方可排放。目前,我国氰化物排放新标准中,丙烯腈含量需低于 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ ,氰化氢低于 $1.9\text{mg}/\text{m}^3$ 。脱氰方法主要包括吸收、吸附、燃烧、催化氧化和水解等技术。催化氧化法作为一种处理有机废气的有效方法,具有起燃温度低、无二次污染、余热可回用、操作管理方便、运转费用低等优点,因此在处理尾气方面具有独特的优势,是一种很有前途的方法。

[0003] CN101362051公开了一种丙烯腈装置尾气处理工艺,适用于丙烯腈装置排出的丙烯腈废气,其特征在于丙烯腈尾气经气液分离器分离游离水后与空气混合,以贵金属蜂窝催化剂作催化剂,进行催化氧化反应,将有害的挥发性有机物转化为二氧化碳和水;再以选择性还原蜂窝催化剂作催化剂,与补加的氨进行选择催化还原反应,将尾气中的氮氧化物还原成氮气和水。该方法操作复杂,且需补加氨,物耗高。

[0004] CN1416950公开了一种用于脱除含HCN废气的催化剂的制备方法。将 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 溶于 $\text{H}_2\text{O}$ 中,然后在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体中加入等体积 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 溶液浸渍、干燥、焙烧、还原。在装填有该催化剂的反应炉中,将炉温升到 $250\sim 450^\circ\text{C}$ ,将含有HCN、 $\text{NH}_3$ 、焦油及空气的混合气通入反应炉内,经催化燃烧将废气脱除。但该方法中催化剂成本较高。

[0005] CN102734812发明公开了一种用于脱除含氰废气的方法,采用过渡金属负载型介孔分子筛催化剂对含氰废气进行脱除催化反应。其中介孔分子筛载体是:MCM-41、MCM-48、SBA-15、SBA-16、KIT-5或KIT-6,过渡金属活性组分为:Cu、Co、Cr、Mn、Ag或V中的一种或几种,载体与过渡金属组分的质量比 $1:0.02\sim 0.07$ ,将分子筛催化剂,置于固定床石英反应器中,在常压下,反应炉温度升到 $350^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ ,将含氰废气、氧气和氮气的混合气以空速 $17000\sim 24000\text{h}^{-1}$ 通入反应炉内,经催化燃烧将废气脱除。该方法脱除效率低。

### 发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题之一是用以解决含氰废气用现有催化剂处理后的尾气中 $\text{NO}_x$ 含量高的问题,提供一种新的催化氧化催化剂,该催化剂具有脱除氰化物效率高并且脱除氰化物后的尾气中 $\text{NO}_x$ 含量低的优点。

[0007] 本发明所要解决的技术问题之二是与上述技术问题之一中所述催化剂的制备方法。

[0008] 本发明所要解决的技术问题之三是所述催化剂在含氰废气催化氧化脱氰中的应用。

[0009] 为解决上述技术问题之一,本发明的技术方案如下:

[0010] 含氰废气氧化脱氰催化剂,以重量份计,包括以下组分:

[0011] (1) 10~90份的催化剂载体；

[0012] (2) 0.1~20份氧化铜。

[0013] 上述技术方案中,所述载体没有特别限制,例如但不限于所述的催化剂载体选自TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的一种。

[0014] 上述技术方案中,所述催化剂的几何形状没有特别限制,例如但不限于蜂窝型、三叶草型、柱状或球形。

[0015] 上述技术方案中,所述催化剂还优选包括(3) 0.1~70份氧化钨,氧化铜与氧化钨在降低NO<sub>x</sub>生成量方面具有协同效应。

[0016] 上述技术方案中,任何晶形的氧化钨都可以,但优选六方相氧化钨纳米线。六方相氧化钨纳米线可以市售渠道得到,也可以采用水热法制备。

[0017] 上述技术方案中,进一步包括(4) 0.01~1份硫酸钠,硫酸钠的加入进一步抑制了脱氧过程中NO<sub>x</sub>的生成,而且硫酸钠与氧化钨之间具有协同作用。我们惊奇地发现,同为钠盐的氯化钠或同为碱金属硫酸盐的硫酸钾均未发现有此效果。所述硫酸钠采用无水物或含结晶水的形式均可以,但用量以无水物计,具体实施方式中采用的均为无水物。

[0018] 为解决上述技术问题之二,本发明的技术方案如下:

[0019] 上述技术问题之一所述的技术方案中任一项所述催化剂的制备方法,包括将含铜化合物的溶液与载体混合,干燥,焙烧。

[0020] 当所述催化剂含氧化钨时,优选的制备方法如下:包括将含铜化合物的溶液与氧化钨和载体混合,干燥,焙烧。

[0021] 更优选先将氧化钨与含铜化合物的溶液混合,干燥,得到催化剂前驱体,再与催化剂载体混合成型,干燥,焙烧得到催化剂。也即所述制备方法包括如下步骤:

[0022] 1) 将含铜化合物的溶液与氧化钨混合,干燥,得到催化剂前驱体;

[0023] 2) 将催化剂前驱体与催化剂载体混合成型,经干燥、焙烧,制得催化剂。

[0024] 当所述催化剂进一步含(4) 0.01~1份硫酸钠时,所述催化剂的制备方法优选为包括将含铜化合物和硫酸钠的溶液与氧化钨和载体混合,干燥,焙烧。更优选先将氧化钨与含铜化合物和硫酸钠的溶液混合,干燥,得到催化剂前驱体,再与催化剂载体混合成型,干燥,焙烧得到催化剂,也即所述制备方法包括如下步骤:

[0025] i) 将含铜化合物和硫酸钠的溶液与氧化钨混合,干燥,得到催化剂前驱体;

[0026] ii) 将催化剂前驱体与催化剂载体混合成型,经干燥、焙烧,制得催化剂。

[0027] 我们发现,采用包括上述步骤1) 或i) 该方式制得的催化剂在降低NO<sub>x</sub>生成方面比直接将铜化合物溶液与氧化钨和载体混合的方式得到的催化剂效果更好。

[0028] 上述技术方案中干燥的温度没有特别限制,例如但不限于干燥的温度为60~110℃,干燥的时间没有特别限制,例如但不限于6~24小时。

[0029] 上述技术方案中,焙烧的工艺条件没有特别限制,例如但不限于焙烧的温度为300~800℃,焙烧的时间例如但不限于是2~8小时。

[0030] 上述技术方案中,对步骤2) 和ii) 混合成型的方法没有特别限制,本领域技术人员可以在熟知的方法中进行合理选择,例如但不限于加入包括粘结剂在内的成型助剂进行混捏,挤压或打片等方法对催化剂进行成型。

[0031] 上述技术方案中,所述溶液中采用的溶剂没有特别限制,只要对所需的组成能够

溶解即可,从经济和安全角度看,优选水。为便于同比,本发明具体实施方式中的溶剂均为水。

[0032] 上述技术方案中,所述含铜化合物优选为铜盐。

[0033] 上述技术方案中,所述铜盐优选自硝酸铜、氯化铜、硫酸铜和醋酸铜中的至少一种。

[0034] 为解决上述技术问题之三,本发明的技术方案如下:上述技术问题之一的技术方案中任一项所述催化剂在含氰废气催化氧化脱氰中的应用。

[0035] 本发明的技术关键是催化剂组份,以及进一步制备方法的选择,对其在含氰废气催化氧化脱氰中的工艺条件在本发明公开的内容基础上,本领域技术人员可以合理进行选择。

[0036] 例如具体应用方法可以是:

[0037] 含氰废气的催化氧化处理方法,上述技术问题之一的技术方案中任一项所述催化剂的存在下,使所述含氰废气和含氧气的氧化剂在反应器中反应除去废气中的氰化物。

[0038] 上述技术方案中,所述的氧化剂优选为空气或富氧。

[0039] 上述技术方案中,所述反应的温度优选为280~500℃。

[0040] 上述技术方案中,以含氰废气和氧化剂总进料体积计,空速为1000~30000h<sup>-1</sup>。

[0041] 上述技术方案中,对含氰废气中氰的种类没有限制,只要是分子中含有C≡N基团均具有脱除的效果,例如但不限于氰气((CN)<sub>2</sub>)、硫氰((SCN)<sub>2</sub>)、氧氰((OCN)<sub>2</sub>)、HCN、HSCN、HOCN、C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>的饱和腈(例如但不限于乙腈)、C<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>的不饱和腈(例如但不限于丙烯腈、甲基丙烯腈、苯甲腈、间二苯甲腈)等等。

[0042] 本发明催化剂对含氰总量没有特别限制,采用本发明催化剂均能达到同比的技术效果,为便于同比,本发明具体实施方式中采用的含氰废气的模型气由空气、丙烯腈合氰化氢混合而成,其中丙烯腈含量为1925mg/m<sup>3</sup>,氰化氢含量为240mg/m<sup>3</sup>。

[0043] 在反应温度为390℃,空速10000h<sup>-1</sup>,含氰废气的模型气经本发明催化剂处理后,丙烯腈从1,925mg/m<sup>3</sup>降至0.4mg/m<sup>3</sup>;氰化氢从240mg/m<sup>3</sup>降至1.3mg/m<sup>3</sup>,尾气中NO<sub>x</sub>含量为16.2mg/m<sup>3</sup>,取得了较好的技术效果。

[0044] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述,但是这些实施例无论如何都不对本发明的范围构成限制。

## 具体实施方式

[0045] 【实施例1】

[0046] 1、催化剂制备

[0047] 以重量配比计,TiO<sub>2</sub>:CuO为85:15制备催化剂。

[0048] 将相当于含15份CuO的Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>与85份TiO<sub>2</sub>、0.5份羧甲基纤维素、2份硝酸和15份水混合,捏合30分钟后挤条成型,室温干燥后,500℃焙烧4h,制得直径为0.5cm长为1cm的圆柱状催化剂,为便于比较,将催化剂的组成和制备特点列于表1。

[0049] 2、催化剂评价

[0050] 含氰废气模型气(丙烯腈1925mg/m<sup>3</sup>,氰化氢240mg/m<sup>3</sup>)通过装填有800mL催化剂的固定床反应器。反应器中的反应温度为390℃,反应空速10000h<sup>-1</sup>。反应结果见表1。

**[0051] 【实施例2】****[0052] 1、催化剂制备**

[0053] 以重量配比计,  $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ 为85:15制备催化剂。

[0054] 六方相氧化钨纳米线( $\text{WO}_3$ )的制备:

[0055] 将2.13g钨酸铵、8.32g硫酸铵和2.10g草酸溶于80mL水中,待完全溶解后转移至100mL高压釜中,升温至180℃,搅拌12h,冷却至室温后,分别用100mL蒸馏水洗涤6次,100℃干燥过夜,制得 $\text{WO}_3$ 。

[0056] 将15份 $\text{WO}_3$ 与85份 $\text{TiO}_2$ 、0.5份羧甲基纤维素、2份硝酸和15份水混合,捏合30分钟后挤条成型,室温干燥后,500℃焙烧4h,制得直径为0.5cm长为1cm的圆柱状催化剂,为便于比较,将催化剂的组成和制备特点列于表1。

**[0057] 2、催化剂评价**

[0058] 含氰废气模型气(丙烯腈1925mg/m<sup>3</sup>,氰化氢240mg/m<sup>3</sup>)通过装填有800mL催化剂的固定床反应器。反应器中的反应温度为390℃,反应空速10000h<sup>-1</sup>。反应结果见表1。

**[0059] 【实施例3】****[0060] 1、催化剂制备**

[0061] 以重量配比计,  $\text{TiO}_2:\text{WO}_3:\text{CuO}$ 为85:10:5制备催化剂。

[0062] 六方相氧化钨纳米线( $\text{WO}_3$ )的制备:

[0063] 将2.13g钨酸铵、8.32g硫酸铵和2.10g草酸溶于80mL水中,待完全溶解后转移至100mL高压釜中,升温至180℃,搅拌12h,冷却至室温后,分别用100mL蒸馏水洗涤6次,100℃干燥过夜,制得 $\text{WO}_3$ 。

[0064] 将相当于含5份CuO的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液100份与10份 $\text{WO}_3$ 混合,搅拌下80℃蒸发至无可见流动水,80℃干燥12小时,制得催化剂前躯体。

[0065] 将相当于含10份 $\text{WO}_3$ 和5份CuO的催化剂前躯体与85份 $\text{TiO}_2$ 、0.5份羧甲基纤维素、2份硝酸和15份水混合,捏合30分钟后挤条成型,室温干燥后,500℃焙烧4h,制得直径为0.5cm长为1cm的圆柱状催化剂,为便于比较,将催化剂的组成和制备特点列于表1。

**[0066] 2、催化剂评价**

[0067] 含氰废气模型气(丙烯腈1925mg/m<sup>3</sup>,氰化氢240mg/m<sup>3</sup>)通过装填有800mL催化剂的固定床反应器。反应器中的反应温度为390℃,反应空速10000h<sup>-1</sup>。反应结果见表1。

**[0068] 【实施例4】****[0069] 1、催化剂制备**

[0070] 以重量配比计,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{WO}_3:\text{CuO}$ 为85:10:5制备催化剂。

[0071] 六方相氧化钨纳米线( $\text{WO}_3$ )的制备:

[0072] 将2.13g钨酸铵、8.32g硫酸铵和2.10g草酸溶于80mL水中,待完全溶解后转移至100mL高压釜中,升温至180℃,搅拌12h,冷却至室温后,分别用100mL蒸馏水洗涤6次,100℃干燥过夜,制得 $\text{WO}_3$ 。

[0073] 将相当于含5份CuO的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液100份与10份 $\text{WO}_3$ 混合,搅拌下80℃蒸发至无可见流动水,80℃干燥12小时,制得催化剂前躯体。

[0074] 将相当于含10份 $\text{WO}_3$ 和5份CuO的催化剂前躯体与85份 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0.5份羧甲基纤维素、2份硝酸和15份水混合,捏合30分钟后挤条成型,室温干燥后,500℃焙烧4h,制得直径为

0.5cm长为1cm的圆柱状催化剂,为便于比较,将催化剂的组成和制备特点列于表1。

[0075] 2、催化剂评价

[0076] 含氰废气模型气(丙烯腈 $1925\text{mg}/\text{m}^3$ ,氰化氢 $240\text{mg}/\text{m}^3$ )通过装填有800mL催化剂的固定床反应器。反应器中的反应温度为 $390^\circ\text{C}$ ,反应空速 $10000\text{h}^{-1}$ 。反应结果见表1。

[0077] 【实施例5】

[0078] 1、催化剂制备

[0079] 以重量配比计, $\text{SiO}_2:\text{WO}_3:\text{CuO}$ 为85:10:5制备催化剂。

[0080] 六方相氧化钨纳米线( $\text{WO}_3$ )的制备:

[0081] 将2.13g钨酸铵、8.32g硫酸铵和2.10g草酸溶于80mL水中,待完全溶解后转移至100mL高压釜中,升温至 $180^\circ\text{C}$ ,搅拌12h,冷却至室温后,分别用100mL蒸馏水洗涤6次, $100^\circ\text{C}$ 干燥过夜,制得 $\text{WO}_3$ 。

[0082] 将相当于含5份CuO的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液100份与10份 $\text{WO}_3$ 混合,搅拌下 $80^\circ\text{C}$ 蒸发至无可见流动水, $80^\circ\text{C}$ 干燥12小时,制得催化剂前躯体。

[0083] 将相当于含10份 $\text{WO}_3$ 和5份CuO的催化剂前躯体与85份 $\text{SiO}_2$ 、0.5份羧甲基纤维素、2份硝酸和15份水混合,捏合30分钟后挤条成型,室温干燥后, $500^\circ\text{C}$ 焙烧4h,制得直径为0.5cm长为1cm的圆柱状催化剂,为便于比较,将催化剂的组成和制备特点列于表1。

[0084] 2、催化剂评价

[0085] 含氰废气模型气(丙烯腈 $1925\text{mg}/\text{m}^3$ ,氰化氢 $240\text{mg}/\text{m}^3$ )通过装填有800mL催化剂的固定床反应器。反应器中的反应温度为 $390^\circ\text{C}$ ,反应空速 $10000\text{h}^{-1}$ 。反应结果见表1。

[0086] 【实施例6】

[0087] 1、催化剂制备

[0088] 以重量配比计, $\text{ZrO}_2:\text{WO}_3:\text{CuO}$ 为85:10:5制备催化剂。

[0089] 六方相氧化钨纳米线( $\text{WO}_3$ )的制备:

[0090] 将2.13g钨酸铵、8.32g硫酸铵和2.10g草酸溶于80mL水中,待完全溶解后转移至100mL高压釜中,升温至 $180^\circ\text{C}$ ,搅拌12h,冷却至室温后,分别用100mL蒸馏水洗涤6次, $100^\circ\text{C}$ 干燥过夜,制得 $\text{WO}_3$ 。

[0091] 将相当于含5份CuO的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液100份与10份 $\text{WO}_3$ 混合,搅拌下 $80^\circ\text{C}$ 蒸发至无可见流动水, $80^\circ\text{C}$ 干燥12小时,制得催化剂前躯体。

[0092] 将相当于含10份 $\text{WO}_3$ 和5份CuO的催化剂前躯体与85份 $\text{ZrO}_2$ 、0.5份羧甲基纤维素、2份硝酸和15份水混合,捏合30分钟后挤条成型,室温干燥后, $500^\circ\text{C}$ 焙烧4h,制得直径为0.5cm长为1cm的圆柱状催化剂,为便于比较,将催化剂的组成和制备特点列于表1。

[0093] 2、催化剂评价

[0094] 含氰废气模型气(丙烯腈 $1925\text{mg}/\text{m}^3$ ,氰化氢 $240\text{mg}/\text{m}^3$ )通过装填有800mL催化剂的固定床反应器。反应器中的反应温度为 $390^\circ\text{C}$ ,反应空速 $10000\text{h}^{-1}$ 。反应结果见表1。

[0095] 【实施例7】

[0096] 1、催化剂制备

[0097] 以重量配比计, $\text{TiO}_2:\text{WO}_3:\text{CuO}:\text{Na}_2\text{SO}_4$ 为85:9.95:5:0.05制备催化剂。

[0098] 六方相氧化钨纳米线( $\text{WO}_3$ )的制备:

[0099] 将2.13g钨酸铵、8.32g硫酸铵和2.10g草酸溶于80mL水中,待完全溶解后转移至

100mL高压釜中,升温至180℃,搅拌12h,冷却至室温后,分别用100mL蒸馏水洗涤6次,100℃干燥过夜,制得 $WO_3$ 。

[0100] 将相当于含5份CuO和0.05份 $Na_2SO_4$ 的 $Cu(NO_3)_2$ -硫酸钠混合水溶液100份与9.95份 $WO_3$ 混合,搅拌下80℃蒸发至无可见流动水,80℃干燥12小时,制得催化剂前躯体。

[0101] 将相当于含9.95份 $WO_3$ 、5份CuO和0.05份 $Na_2SO_4$ 的催化剂前躯体与85份 $TiO_2$ 、0.5份羧甲基纤维素、2份硝酸和15份水混合,捏合30分钟后挤条成型,室温干燥后,500℃焙烧4h,制得直径为0.5cm长为1cm的圆柱状催化剂,为便于比较,将催化剂的组成和制备特点列于表1。

[0102] 2、催化剂评价

[0103] 含氰废气模型气(丙烯腈1925mg/m<sup>3</sup>,氰化氢240mg/m<sup>3</sup>)通过装填有800mL催化剂的固定床反应器。反应器中的反应温度为390℃,反应空速10000h<sup>-1</sup>。反应结果见表1。

[0104] 【比较例1】

[0105] 1、催化剂制备

[0106] 以重量配比计, $TiO_2:WO_3:CuO:Na_2SO_4$ 为85:9.95:5:0.05制备催化剂。

[0107] 六方相氧化钨纳米线( $WO_3$ )的制备:

[0108] 将2.13g钨酸铵、8.32g硫酸铵和2.10g草酸溶于80mL水中,待完全溶解后转移至100mL高压釜中,升温至180℃,搅拌12h,冷却至室温后,分别用100mL蒸馏水洗涤6次,100℃干燥过夜,制得 $WO_3$ 。

[0109] 将相当于含5份CuO和0.05份NaCl的 $Cu(NO_3)_2$ -氯化钠混合水溶液100份与9.95份 $WO_3$ 混合,搅拌下80℃蒸发至无可见流动水,80℃干燥12小时,制得催化剂前躯体。

[0110] 将相当于含9.95份 $WO_3$ 、5份CuO和0.05份NaCl的催化剂前躯体与85份 $TiO_2$ 、0.5份羧甲基纤维素、2份硝酸和15份水混合,捏合30分钟后挤条成型,室温干燥后,500℃焙烧4h,制得直径为0.5cm长为1cm的圆柱状催化剂,为便于比较,将催化剂的组成和制备特点列于表1。

[0111] 2、催化剂评价

[0112] 含氰废气模型气(丙烯腈1925mg/m<sup>3</sup>,氰化氢240mg/m<sup>3</sup>)通过装填有800mL催化剂的固定床反应器。反应器中的反应温度为390℃,反应空速10000h<sup>-1</sup>。反应结果见表1。

[0113] 【比较例2】

[0114] 1、催化剂制备

[0115] 以重量配比计, $TiO_2:WO_3:CuO:K_2SO_4$ 为85:9.95:5:0.05制备催化剂。

[0116] 六方相氧化钨纳米线( $WO_3$ )的制备:

[0117] 将2.13g钨酸铵、8.32g硫酸铵和2.10g草酸溶于80mL水中,待完全溶解后转移至100mL高压釜中,升温至180℃,搅拌12h,冷却至室温后,分别用100mL蒸馏水洗涤6次,100℃干燥过夜,制得 $WO_3$ 。

[0118] 将相当于含5份CuO和0.05份 $K_2SO_4$ 的 $Cu(NO_3)_2$ -硫酸钾混合水溶液100份与9.95份 $WO_3$ 混合,搅拌下80℃蒸发至无可见流动水,80℃干燥12小时,制得催化剂前躯体。

[0119] 将相当于含9.95份 $WO_3$ 、5份CuO和0.05份 $K_2SO_4$ 的催化剂前躯体与85份 $TiO_2$ 、0.5份羧甲基纤维素、2份硝酸和15份水混合,捏合30分钟后挤条成型,室温干燥后,500℃焙烧4h,制得直径为0.5cm长为1cm的圆柱状催化剂,为便于比较,将催化剂的组成和制备特点列于



表1。

[0120] 2、催化剂评价

[0121] 含氰废气模型气(丙烯腈 $1925\text{mg}/\text{m}^3$ , 氰化氢 $240\text{mg}/\text{m}^3$ )通过装填有800mL催化剂的固定床反应器。反应器中的反应温度为 $390^\circ\text{C}$ , 反应空速 $10000\text{h}^{-1}$ 。反应结果见表1。

[0122] 【比较例3】

[0123] 1、催化剂制备

[0124] 以重量配比计,  $\text{TiO}_2:\text{Na}_2\text{SO}_4$ 为85:15制备催化剂。

[0125] 将15份 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 与85份 $\text{TiO}_2$ 、0.5份羧甲基纤维素、2份硝酸和15份水混合, 捏合30分钟后挤条成型, 室温干燥后,  $500^\circ\text{C}$ 焙烧4h, 制得直径为0.5cm长为1cm的圆柱状催化剂, 为便于比较, 将催化剂的组成和制备特点列于表1。

[0126] 2、催化剂评价

[0127] 含氰废气模型气(丙烯腈 $1925\text{mg}/\text{m}^3$ , 氰化氢 $240\text{mg}/\text{m}^3$ )通过装填有800mL催化剂的固定床反应器。反应器中的反应温度为 $390^\circ\text{C}$ , 反应空速 $10000\text{h}^{-1}$ 。反应结果见表1。

[0128] 【实施例8】

[0129] 1、催化剂制备

[0130] 以重量配比计,  $\text{TiO}_2:\text{WO}_3:\text{CuO}$ 为75:20:5制备催化剂。

[0131] 六方相氧化钨纳米线( $\text{WO}_3$ )的制备:

[0132] 将2.13g钨酸铵、8.32g硫酸铵和2.10g草酸溶于80mL水中, 待完全溶解后转移至100mL高压釜中, 升温至 $180^\circ\text{C}$ , 搅拌12h, 冷却至室温后, 分别用100mL蒸馏水洗涤6次,  $100^\circ\text{C}$ 干燥过夜, 制得 $\text{WO}_3$ 。

[0133] 将相当于含5份CuO的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液100份与20份 $\text{WO}_3$ 混合, 搅拌下 $80^\circ\text{C}$ 蒸发至无可见流动水,  $80^\circ\text{C}$ 干燥12小时, 制得催化剂前躯体。

[0134] 将相当于含20份 $\text{WO}_3$ 和5份CuO的催化剂前躯体与75份 $\text{TiO}_2$ 、0.5份羧甲基纤维素、2份硝酸和15份水混合, 捏合30分钟后挤条成型, 室温干燥后,  $500^\circ\text{C}$ 焙烧4h, 制得直径为0.5cm长为1cm的圆柱状催化剂, 为便于比较, 将催化剂的组成和制备特点列于表1。

[0135] 2、催化剂评价

[0136] 含氰废气模型气(丙烯腈 $1925\text{mg}/\text{m}^3$ , 氰化氢 $240\text{mg}/\text{m}^3$ )通过装填有800mL催化剂的固定床反应器。反应器中的反应温度为 $390^\circ\text{C}$ , 反应空速 $10000\text{h}^{-1}$ 。反应结果见表1。

[0137] 【实施例9】

[0138] 1、催化剂制备

[0139] 以重量配比计,  $\text{TiO}_2:\text{WO}_3:\text{CuO}$ 为60:35:5制备催化剂。

[0140] 六方相氧化钨纳米线( $\text{WO}_3$ )的制备:

[0141] 将2.13g钨酸铵、8.32g硫酸铵和2.10g草酸溶于80mL水中, 待完全溶解后转移至100mL高压釜中, 升温至 $180^\circ\text{C}$ , 搅拌12h, 冷却至室温后, 分别用100mL蒸馏水洗涤6次,  $100^\circ\text{C}$ 干燥过夜, 制得 $\text{WO}_3$ 。

[0142] 将相当于含5份CuO的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液100份与35份 $\text{WO}_3$ 混合, 搅拌下 $80^\circ\text{C}$ 蒸发至无可见流动水,  $80^\circ\text{C}$ 干燥12小时, 制得催化剂前躯体。

[0143] 将相当于含35份 $\text{WO}_3$ 和5份CuO的催化剂前躯体与60份 $\text{TiO}_2$ 、0.5份羧甲基纤维素、2份硝酸和15份水混合, 捏合30分钟后挤条成型, 室温干燥后,  $500^\circ\text{C}$ 焙烧4h, 制得直径为

0.5cm长为1cm的圆柱状催化剂,为便于比较,将催化剂的组成和制备特点列于表1。

[0144] 2、催化剂评价

[0145] 含氰废气模型气(丙烯腈 $1925\text{mg}/\text{m}^3$ ,氰化氢 $240\text{mg}/\text{m}^3$ )通过装填有800mL催化剂的固定床反应器。反应器中的反应温度为 $390^\circ\text{C}$ ,反应空速 $10000\text{h}^{-1}$ 。反应结果见表1。

[0146] **【实施例10】**

[0147] 1、催化剂制备

[0148] 以重量配比计, $\text{TiO}_2:\text{WO}_3:\text{CuO}$ 为60:30:10制备催化剂。

[0149] 六方相氧化钨纳米线( $\text{WO}_3$ )的制备:

[0150] 将2.13g钨酸铵、8.32g硫酸铵和2.10g草酸溶于80mL水中,待完全溶解后转移至100mL高压釜中,升温至 $180^\circ\text{C}$ ,搅拌12h,冷却至室温后,分别用100mL蒸馏水洗涤6次, $100^\circ\text{C}$ 干燥过夜,制得 $\text{WO}_3$ 。

[0151] 将相当于含10份CuO的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液100份与30份 $\text{WO}_3$ 混合,搅拌下 $80^\circ\text{C}$ 蒸发至无可见流动水, $80^\circ\text{C}$ 干燥12小时,制得催化剂前躯体。

[0152] 将相当于含30份 $\text{WO}_3$ 和10份CuO的催化剂前躯体与60份 $\text{TiO}_2$ 、0.5份羧甲基纤维素、2份硝酸和15份水混合,捏合30分钟后挤条成型,室温干燥后, $500^\circ\text{C}$ 焙烧4h,制得直径为0.5cm长为1cm的圆柱状催化剂,为便于比较,将催化剂的组成和制备特点列于表1。

[0153] 2、催化剂评价

[0154] 含氰废气模型气(丙烯腈 $1925\text{mg}/\text{m}^3$ ,氰化氢 $240\text{mg}/\text{m}^3$ )通过装填有800mL催化剂的固定床反应器。反应器中的反应温度为 $390^\circ\text{C}$ ,反应空速 $10000\text{h}^{-1}$ 。反应结果见表1。

[0155] **【实施例11】**

[0156] 1、催化剂制备

[0157] 以重量配比计, $\text{TiO}_2:\text{WO}_3:\text{CuO}$ 为85:10:5制备催化剂。

[0158] 六方相氧化钨纳米线( $\text{WO}_3$ )的制备:

[0159] 将2.13g钨酸铵、8.32g硫酸铵和2.10g草酸溶于80mL水中,待完全溶解后转移至100mL高压釜中,升温至 $180^\circ\text{C}$ ,搅拌12h,冷却至室温后,分别用100mL蒸馏水洗涤6次, $100^\circ\text{C}$ 干燥过夜,制得 $\text{WO}_3$ 。

[0160] 将10份 $\text{WO}_3$ 、5份CuO、85份 $\text{TiO}_2$ 、0.5份羧甲基纤维素、2份硝酸和15份水混合,捏合30分钟后挤条成型,室温干燥后, $500^\circ\text{C}$ 焙烧4h,制得直径为0.5cm长为1cm的圆柱状催化剂,为便于比较,将催化剂的组成和制备特点列于表1。

[0161] 2、催化剂评价

[0162] 含氰废气模型气(丙烯腈 $1925\text{mg}/\text{m}^3$ ,氰化氢 $240\text{mg}/\text{m}^3$ )通过装填有800mL催化剂的固定床反应器。反应器中的反应温度为 $390^\circ\text{C}$ ,反应空速 $10000\text{h}^{-1}$ 。反应结果见表1。

[0163] **【实施例12】**

[0164] 1、催化剂制备

[0165] 以重量配比计, $\text{TiO}_2:\text{WO}_3:\text{CuO}:\text{Na}_2\text{SO}_4$ 为85:9.95:5:0.05制备催化剂。

[0166] 六方相氧化钨纳米线( $\text{WO}_3$ )的制备:

[0167] 将2.13g钨酸铵、8.32g硫酸铵和2.10g草酸溶于80mL水中,待完全溶解后转移至100mL高压釜中,升温至 $180^\circ\text{C}$ ,搅拌12h,冷却至室温后,分别用100mL蒸馏水洗涤6次, $100^\circ\text{C}$ 干燥过夜,制得 $\text{WO}_3$ 。

[0168] 将9.95份 $WO_3$ 、5份 $CuO$ 、0.05份 $Na_2SO_4$ 、85份 $TiO_2$ 、0.5份羧甲基纤维素、2份硝酸和15份水混合,捏合30分钟后挤条成型,室温干燥后,500℃焙烧4h,制得直径为0.5cm长为1cm的圆柱状催化剂,为便于比较,将催化剂的组成和制备特点列于表1。

[0169] 2、催化剂评价

[0170] 含氰废气模型气(丙烯腈 $1925\text{mg}/\text{m}^3$ ,氰化氢 $240\text{mg}/\text{m}^3$ )通过装填有800mL催化剂的固定床反应器。反应器中的反应温度为390℃,反应空速 $10000\text{h}^{-1}$ 。反应结果见表1。

[0171] 表1

实施例	催化剂配方	各组分质量配比	制备步骤	反应后丙烯腈含量 $\text{mg}/\text{m}^3$	反应后氰化氢含量 $\text{mg}/\text{m}^3$	反应后 $\text{NO}_x$ 含量 $\text{mg}/\text{m}^3$
实施例 1	$TiO_2:CuO$	85:15	--	4.3	3.8	46.3
实施例 2	$TiO_2:WO_3$	85:15	--	95.2	11.6	39.3
实施例 3	$TiO_2:WO_3:CuO$	85:10:5	I	0.5	1.6	20.4
实施例 4	$Al_2O_3:WO_3:CuO$	85:10:5	I	1.6	1.9	33.2
实施例 5	$SiO_2:WO_3:CuO$	85:10:5	I	1.8	2.3	38.7
[0172] 实施例 6	$ZrO_2:WO_3:CuO$	85:10:5	I	0.9	1.8	29.1
实施例 7	$TiO_2:WO_3:CuO:Na_2SO_4$	85:9.95:5:0.05	I	0.4	1.3	16.2
比较例 1	$TiO_2:WO_3:CuO:NaCl$	85:9.95:5:0.05	I	0.7	1.8	23.5
比较例 2	$TiO_2:WO_3:CuO:K_2SO_4$	85:9.95:5:0.05	I	0.6	1.9	22.3
比较例 3	$TiO_2:Na_2SO_4$	85:15	--	613.8	72.4	10.2
实施例 8	$TiO_2:WO_3:CuO$	75:20:5	I	0.7	1.9	22.8
实施例 9	$TiO_2:WO_3:CuO$	60:35:5	I	0.9	2.1	25.4
实施例 10	$TiO_2:WO_3:CuO$	60:30:10	I	1.2	1.8	32.5
实施例 11	$TiO_2:WO_3:CuO$	85:10:5	II	0.9	1.9	28.1
实施例 12	$TiO_2:WO_3:CuO:Na_2SO_4$	85:9.95:5:0.05	II	0.7	2.1	19.3

[0173] 注:制备步骤栏中I表示含铜化合物的溶液先与氧化钨混合;II表示含铜化合物的溶液、氧化钨载体一起混合;--表示不涉及I和II。