



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105413703 A

(43) 申请公布日 2016.03.23

(21) 申请号 201410472901.0

(22) 申请日 2014.09.16

(71) 申请人 中国科学院青岛生物能源与过程研究所

地址 266101 山东省青岛市崂山区松岭路  
189号

(72) 发明人 李学兵 辛洪川 孙媛媛 钟士发  
张聪 张锋

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 周秀梅 李颖

(51) Int. Cl.

*B01J 23/889*(2006.01)

*B01D 53/56*(2006.01)

*B01D 53/86*(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种脱硝催化剂及其制备和应用

(57) 摘要

本发明涉及大气污染控制领域,具体是涉及一种脱硝催化剂及其制备和应用。催化剂活性组分为锰、钴、铈和镧;将含活性组分的溶液与聚乙二醇(PEG)溶液混合,混合后焙烧即为脱硝催化剂;其中,活性组分为锰、钴、铈和镧,其摩尔比依次为8-10:0.5-1:0.5-1:1-4。本发明所得产品在275℃时对NO的催化效率达到96.4%,在220℃时NO转化率可达50%,具有较高的催化活性。

1. 一种脱硝催化剂,其特征在于:催化剂活性组分为锰、钴、铈和镧;将含活性组分的溶液与聚乙二醇(PEG)溶液混合,混合后焙烧即为脱硝催化剂;

其中,活性组分为锰、钴、铈和镧,其摩尔比依次为8-10:0.5-1:0.5-1:1-4。

2. 按权利要求1所述的脱硝催化剂,其特征在于:将所述含活性组分的溶液与聚乙二醇(PEG)溶液混合后,再负载于载体上;其中,催化剂活性组分负载量以Mn元素计,负载量为0.1-0.15mol Mn/10g载体。

3. 按权利要求1所述的脱硝催化剂,其特征在于:所述聚乙二醇(PEG)溶液的加入量以锰元素计,0.05-0.08mol Mn/1g PEG。

4. 一种权利要求1所述的脱硝催化剂的制备,其特征在于:

1) 将含有活性组分的溶液与聚乙二醇(PEG)溶液混合;即,将制备3-5%的醋酸锰溶液和制备0.4-0.6%的聚乙二醇(PEG)溶液混合,搅拌条件下再将制备的分别含有1-2%高锰酸钾、0.5-0.8%硝酸钴、1-2%硝酸铈和1-3%硝酸镧的混合溶液加入其中;

2) 将上述混合后溶液在室温下搅拌6-10h,搅拌后过滤、再用去离子水洗涤3-4次,洗涤后产物在120℃真空干燥4-8h,400-600℃焙烧5-10h,焙烧后即所得。

5. 按权利要求4所述的脱硝催化剂的制备,其特征在于:所述制备3-5%的醋酸锰溶液和制备0.4-0.6%的聚乙二醇(PEG)溶液混合,混合后再加入载体,而后搅拌条件下再将制备的分别含有1-2%高锰酸钾、0.5-0.8%硝酸钴、1-2%硝酸铈和1-3%硝酸镧的混合溶液加入其中。

6. 按权利要求4或5所述的脱硝催化剂的制备,其特征在于:所述以5-8℃/min的升温速率在400-600℃下焙烧5-8h焙烧,焙烧后造粒、研磨、筛分至60-80目,即得催化剂。

7. 按权利要求6所述的脱硝催化剂的制备,其特征在于:所述载体为石墨烯或二氧化钛。

8. 一种权利要求1所述的脱硝催化剂的应用,其特征在于:所述催化剂作为烟气中脱硝净化氮氧化物的催化剂。

## 一种脱硝催化剂及其制备和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及大气污染控制领域,具体是涉及一种脱硝催化剂及其制备和应用。

### 背景技术

[0002] 我国是以煤炭为主的能源消耗大国,每年有一千万吨以上的氮氧化物(主要成分为NO)排入大气,造成如光化学烟雾、酸雨、温室效应以及臭氧层空洞效应等一系列的环境问题,采取有效措施减少和控制燃煤NO<sub>x</sub>污染是当前我国要重点解决的关键环保问题。

[0003] 在现有脱硝技术中,“氧化-吸收法”脱硝技术因其安全性、高效性和经济性成为最具竞争力的脱硝技术之一。由于NO在碱液中溶解度较小,利用氧化的方法将烟气NO<sub>x</sub>中的NO氧化为NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等,以便于后续的吸收和利用。该方法不仅能够实现废气的脱硝净化,而且能够实现氮氧化物的资源化利用。因燃煤锅炉的烟气中含有3-8%的氧气,可逆反应 $NO + 1/2 O_2 \leftrightarrow NO_2$ 的反应速度缓慢,所以烟气中NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>比例太低,采用催化氧化法可加速上述化学反应,可提高NO<sub>2</sub>的含量以利于液相的吸收,该方法利用烟气中的氧气,不需要添加氧化剂,避免了强氧化剂在运输中存在的风险,提高了安全性和经济性。

[0004] 专利号为CN101028596的中国发明专利制备了一种锰基纳米粉体氧化物催化剂,该催化剂具有较大的比表面积和较高的催化活性,在200℃时,对NO的转化率即可达到70%,温度为400℃时,催化效果高达92%。公开号为CN101352645的中国发明专利制备了一种烟气氧化催化脱硝工艺,采用TiO<sub>2</sub>或ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>为载体,Co为活性组分的催化剂,将一氧化氮催化为二氧化氮后,利用碱液吸收,实现氮氧化物的脱除。公开号为CN102350190的中国发明专利公开了一种新型脱硫脱硝烟气集成净化工艺及能装置,所述工艺先将NO氧化,在同一吸收塔内通过喷淋吸收液对烟气中的二氧化硫、氮氧化物同时进行脱除,为实现“氧化-吸收”两步脱硝技术,需要进一步开发廉价、高效、可实现工业应用的催化剂制备工艺。

### 发明内容

[0005] 本发明提供一种脱硝催化剂及其制备和应用。

[0006] 为实现上述目的本发明采用的技术方案为:

[0007] 一种脱硝催化剂,催化剂活性组分为锰、钴、铈和镧;将含活性组分的溶液与聚乙二醇(PEG)溶液混合,混合后焙烧即为脱硝催化剂;其中,活性组分为锰、钴、铈和镧,其摩尔比依次为8-10:0.5-1:0.5-1:1-4。

[0008] 上述催化剂还包括,将所述含活性组分的溶液与聚乙二醇(PEG)溶液混合后,再负载于载体上;其中,催化剂活性组分负载量以Mn元素计,负载量为0.1-0.15mol Mn/10g载体。

[0009] 所述催化剂活性组分负载量以Mn元素计,优选的负载量为0.1mol Mn/10g载体。

[0010] 所述聚乙二醇(PEG)溶液的加入量以锰元素计,0.05-0.08mol Mn/1gPEG。

[0011] 一种脱硝催化剂的制备:

[0012] 1) 将含有活性组分的溶液与聚乙二醇 (PEG) 溶液混合 ; 即, 将制备 3-5% 的醋酸锰溶液和制备 0.4-0.6% 的聚乙二醇 (PEG) 溶液混合, 搅拌条件下再将制备的分别含有 1-2% 高锰酸钾、0.5-0.8% 硝酸钴、1-2% 硝酸铈和 1-3% 硝酸镧的混合溶液加入其中 ;

[0013] 2) 将上述混合后溶液在室温下搅拌 6-10h, 搅拌后过滤、再用去离子水洗涤 3-4 次, 洗涤后产物在 120℃ 真空干燥 4-8h, 400-600℃ 焙烧 5-10h, 焙烧后即所得。

[0014] 所述催化剂中活性组分间用量优选摩尔比,  $\text{Co}/(\text{Mn}+\text{Co}) = 0.1$ , 醋酸锰 : 高锰酸钾摩尔比为 1.8 ; 优选的, 质量比,  $\text{Ce}/(\text{Mn}+\text{Co}+\text{Ce}) = 20\%$ ,  $\text{La}/(\text{Mn}+\text{Co}+\text{La}) = 20\%$ 。

[0015] 所述制备 3-5% (质量百分比) 的醋酸锰溶液和制备 0.4-0.6% (质量百分比) 的聚乙二醇 (PEG) 溶液混合, 混合后再加入载体, 而后搅拌条件下再将制备的分别含有 1-2% (质量百分比) 高锰酸钾、0.5-0.8% (质量百分比) 硝酸钴、1-2% (质量百分比) 硝酸铈和 1-3% (质量百分比) 硝酸镧的混合溶液加入其中。

[0016] 所述以 5-8℃ /min 的升温速率在 400-600℃ 下焙烧 5-8h 焙烧, 焙烧后造粒、研磨、筛分至 60-80 目, 即得催化剂。

[0017] 所述催化剂优选的焙烧温度为 400℃, 时间为 5h。

[0018] 所述载体为石墨烯或二氧化钛。

[0019] 一种脱硝催化剂的应用, 所述催化剂作为烟气中脱硝净化氮氧化物的催化剂。

[0020] 本发明所具有的优点 :

[0021] 本发明催化剂不添加贵金属组分, 利用多组分复合催化剂, 显著提高催化剂的活性 ; 添加石墨烯或二氧化钛为载体, 显著提高催化剂的吸附效果, 接触面积大, 进而提高催化效果 ; 催化剂可多次利用, 并保持活性不变 ; 另外本发明利用催化剂使烟气中含有的氧气和 NO 发生反应, 低温下转化率即可达到 50%, 为后续液相吸收、实现副产物综合利用提供条件。

[0022] 同时与现有技术相比, 本发明的优良效果在于 :

[0023] 1. 相比于贵金属类催化剂, 本发明的催化剂的成本低廉, NO 转化效率较高, 能提高液相吸收法的脱硝效率 ;

[0024] 2. 本发明方法制备的催化剂反应温度较低, 催化反应的最佳温度为 275℃ 左右, NO 转化率可达 96.4% ; 在实际应用中, 吸收等分子的 NO 和 NO<sub>2</sub> 比单独吸收 NO<sub>2</sub> 更快, 这是由于 NO+NO<sub>2</sub> 生成的 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解度较大, 在气相可与 H<sub>2</sub>O 瞬间反应生成 HNO<sub>2</sub>, 催化反应的温度为 220℃ 时, 转化率即可达到 50%, 可为后续液相吸收、实现副产物综合利用提供条件 ;

[0025] 3. 本发明方法制备的催化剂不受气流中 SO<sub>2</sub> 和水蒸气的影响, 同时本发明的催化剂无需再生, 在多次利用后, 催化活性保持不变。

## 附图说明

[0026] 图 1 为本发明实施例 1 提供的催化剂在不同温度下对 NO 的催化效果图。

## 具体实施方式

[0027] 下面结合实施例对本发明做进一步说明, 但不限于此。

[0028] 实施例 1

[0029] 将 15mL 聚乙二醇溶液 (质量分数为 3.5%) 加入到 50mL 醋酸锰溶液中 (质量分

数 6% ), 搅拌均匀 ; 再加入 100mL 分别含有 1.5% 高锰酸钾、0.7% 硝酸钴、1.5% 硝酸铈和 3% 硝酸镧的混合溶液 ; 混合溶液在室温下搅拌 6h 后, 过滤、去离子水洗涤 3-4 次 ; 经洗涤后固体产物在 120°C 真空干燥 4h 并在 400°C 下焙烧 5h ( 升温速率 : 5°C / min ) ; 焙烧后经造粒、研磨、筛分至 60-80 目, 即得 Mn/Co/Ce/La 催化剂。

[0030] 利用上述制备的催化剂对 NO 的催化氧化效果, 第一次连续升温催化实验中, 在 275°C 时催化效果最好, NO 转化率为 96.4% ; 经过 10 次连续升温催化实验后, 催化剂的活性保持不变, 即在 275°C 时, NO 转化率仍可达到 96% 。由上述可见其催化剂具有较好的催化氧化效果。

#### [0031] 实施例 2

[0032] 将 20mL 聚乙二醇溶液 ( 质量分数为 3% ) 加入到 60mL 醋酸锰溶液中 ( 质量分数 5% ), 搅拌均匀 ; 加入石墨烯 1g ; 再加入 120mL 分别含有 1.2% 高锰酸钾、0.6% 硝酸钴、1.3% 硝酸铈和 2.8% 硝酸镧的混合溶液 ; 混合溶液在室温下搅拌 6h 后, 过滤、去离子水洗涤 3-4 次 ; 经洗涤后固体产物在 120°C 真空干燥 4h 并在 400°C 下焙烧 5h ( 升温速率 : 5°C / min ) ; 焙烧后经造粒、研磨、筛分至 60-80 目, 即得负载石墨烯催化剂。

#### [0033] 实施例 3

[0034] 将 18mL 聚乙二醇溶液 ( 质量分数为 3.3% ) 加入到 40mL 醋酸锰溶液中 ( 质量分数 7% ), 搅拌均匀 ; 加入二氧化钛 1g ; 再加入 100mL 分别含有 1.5% 高锰酸钾、0.7% 硝酸钴、1.5% 硝酸铈和 3% 硝酸镧的混合溶液 ; 混合溶液在室温下搅拌 6h 后, 过滤、去离子水洗涤 3-4 次 ; 经洗涤后固体产物在 120°C 真空干燥 4h 并在 400°C 下焙烧 5h ( 升温速率 : 5°C / min ) ; 焙烧后经造粒、研磨、筛分至 60-80 目, 即得负载二氧化钛催化剂。

#### [0035] 应用例

[0036] 采用实施例 1 的催化剂对 NO 的催化效果图如图 1 所示, 在 275°C 时催化效果效果最好, 转化率为 96.4% , 表明制备的催化剂具有较高的氧化活性。在 220°C 时, 催化效果即可达到 50% , 在实际应用中, NO 转化率为 50% 时, 液相吸收效果最好, 这是由于 NO+NO<sub>2</sub> 生成的 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解度比单独吸收 NO<sub>2</sub> 更大, 即在 220°C 时发生氧化反应, 可为后续液相吸收、实现副产物综合利用提供条件。

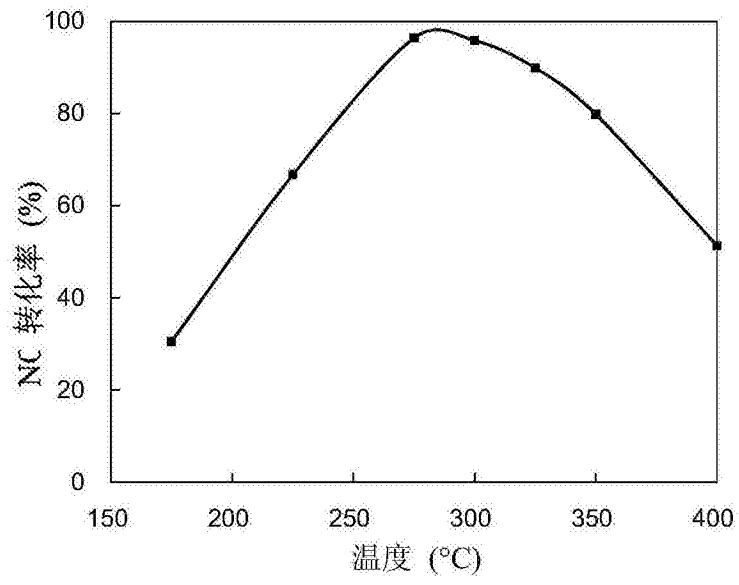


图 1