



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101804344 A

(43) 申请公布日 2010.08.18

(21) 申请号 201010157293.6

(22) 申请日 2010.04.28

(71) 申请人 杨巧文

地址 100083 北京市海淀区学院路丁 11 号
西 2 楼 1310

申请人 任丙南
徐东耀

(72) 发明人 杨巧文 任丙南 徐东耀

(51) Int. Cl.

B01J 23/34 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

锰 / 碳纳米管脱氮催化还原催化剂及制备方法

(57) 摘要

一种用于工业窑炉低温烟气的催化还原催化剂及制备方法。该催化剂可广泛应用于工业窑炉烟气中氮氧化物的催化还原。该催化剂以碳纳米管为载体,以锰的氧化物为催化剂,选择浸渍法,先进行载体的纯化,然后通过浸渍、烘干和煅烧工艺,采取控制浸渍液的浓度来控制锰氧化物的负载量。浸渍液的浓度为 5%~20%,锰的氧化物形态包括 MnO_2 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 。本发明制备的催化剂在以氨为还原剂,温度 150~250℃ 的低温范围内,最高可以达到 99.5% 的氮氧化物脱除率。

1. 一种用于工业窑炉低温烟气的催化还原催化剂,其特征是:该催化剂以碳纳米管为载体,采用过量浸渍法在碳纳米管上负载催化剂活性成分。

2. 根据权利要求1所述的用于工业窑炉低温烟气的催化还原催化剂,其特征是:该催化剂直接以碳纳米管为载体,或经过酸纯化后再做载体,用于纯化的酸选择10%~30%的硝酸溶液,10%~30%的硫酸溶液,或1:1的硝酸和硫酸混合溶液。

3. 根据权利要求1所述的用于工业窑炉低温烟气的催化还原催化剂,其特征是:该催化剂中负载的催化剂活性成分为锰的氧化物,选择硝酸锰溶液作为浸渍液,浸渍液的浓度为5%~20%,锰的氧化物形态包括 MnO_2 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 。

4. 一种如权利要求1所述催化剂的制备方法,其特征包括以下步骤:

(1) 催化剂载体的制备

载体为碳纳米管,或经过酸纯化后的碳纳米管;碳纳米管酸纯化的方法为:选择不同的酸溶液(10%~30%的硝酸溶液,10%~30%的硫酸溶液,或1:1的硝酸和硫酸混合溶液),将碳纳米管分别加入不同酸液中,加热回流进行酸处理,处理时间6~12小时,酸处理后用蒸馏水进行稀释、过滤、洗涤至 $\text{pH} = 6 \sim 7$,然后在干燥箱中110℃烘干,研磨后封口备用。

(2) 催化剂活性组分的负载

利用纯化后的碳纳米管,选择硝酸锰溶液作为浸渍液,按照计算要求的浸渍浓度,将硝酸锰配制成浓度为5%~20%的水溶液,配制5%、10%、20%三个浓度,然后加入纯化后的碳纳米管,充分搅拌后室温浸渍24小时,过滤后在干燥箱中110℃烘干,并在400~600℃下在氮气气氛下煅烧4~6小时,使硝酸锰分解为锰的氧化物,就可以得到催化剂。

锰 / 碳纳米管脱氮催化还原催化剂及制备方法

所属技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于工业窑炉低温烟气中氮氧化物处理的催化剂及制备方法,属于环境保护大气污染控制技术领域。

背景技术

[0002] 目前,燃煤工业锅炉在燃烧过程中产生大量的 NO_x , NO_x 的排放量快速增加将导致一系列的环境问题,如酸雨、光化学烟雾、破坏臭氧层等, NO_x 污染已经成为一个日益严重的全球性问题,已经引起社会越来越多的重视和关注。经过多年的努力,发展了多种技术来控制 NO_x 排放产生的污染问题。按照燃烧的不同阶段包括燃烧前、燃烧中和燃烧后控制技术等。但燃烧前和燃烧中的控制技术只是从控制 NO_x 生成的角度入手,同时具有很大的局限性,并不能完全满足越来越严格的排放标准,还需要采用燃烧后烟气控制技术。燃烧后烟气脱硝技术,是控制 NO_x 排放的重要方法,大部分烟气中的 NO_x 都是通过该法进行处理的,主要有几种方法:(1) 吸收法;(2) 吸附法;(3) 微生物法;(4) 电子辐射法;(5) 催化法。选择性催化还原(Selective Catalytic Reduction, SCR) 技术经过多年的不断完善与发展,由于转化率高、选择性好、实用性强等特点已经成为烟气脱硝的主流技术。SCR 技术已经成功的应用于燃油、燃煤、燃气锅炉、硝酸工业、玻璃生产以及垃圾焚烧等领域的烟气脱硝。

[0003] SCR 技术在工业上一般以 NH_3 作为还原剂,利用 NH_3 还原剂的选择性,与 NO 发生反应,还原成为氮气和水。

[0004] $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

[0005] $2\text{NO}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

[0006] SCR 技术在工业上一般以 NH_3 作为还原剂,使用 TiO_2 作为载体的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ 及 MoO_3 等金属氧化物催化剂。此过程最大的突破是研究和开发出相应的具有高活性和良好抗 SO_2 毒化的催化剂,特别是 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂。在此催化剂上, NO 转化为 N_2 的转化率可高达 90% 以上,而且经适当调节操作条件(特别是温度),可有效地避免 SO_2 对催化剂的毒化。以 NH_3 为还原剂的 SCR 过程脱除效率高,几乎不产生二次污染物,为目前最好的烟气 NO 脱除方法。但此类催化剂需要在较高的温度下($> 350^\circ\text{C}$) 应用,以避免烟气中的 SO_2 与 NH_3 反应生成的 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ 堵塞催化剂的孔结构。但在很多情况下,高温操作导致了能耗和操作成本的增加,低温 SCR 装置有利于和目前大多数的工业锅炉匹配,因此,SCR 催化剂的低温化引起了普遍的重视。

[0007] 鉴于我国烟气脱硝的现状,研发一种新型高效的脱硝催化剂,成为我国科研单位正着手大力解决的问题。

发明内容

[0008] 为了解决目前 SCR 催化剂低温活性不高的主要问题,本发明提供一种用于工业窑炉低温烟气中氮氧化物处理的催化剂及制备方法。

[0009] 本发明提供了一种以碳纳米管为载体,以锰的氧化物为催化剂,选择浸渍法,先进

行载体的纯化,然后通过浸渍、烘干和煅烧工艺,采取控制浸渍液的浓度来控制锰氧化物的负载量、控制煅烧温度等条件来制备催化剂。

[0010] 本发明所采用的技术方案为该催化剂直接以碳纳米管为载体,或经过酸纯化后再做载体,用于纯化的酸包括 10%~30%的硝酸溶液,10%~30%的硫酸溶液,或 1:1 的硝酸和硫酸混合溶液。催化剂中负载的催化剂活性成分为锰的氧化物,选择硝酸锰溶液作为浸渍液,浸渍液的浓度为 5%~20%,锰的氧化物形态包括 MnO_2 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 。

[0011] 上述催化剂的制备方法包括以下步骤:

[0012] (1) 催化剂载体的制备

[0013] 载体为碳纳米管,或经过酸纯化后的碳纳米管;碳纳米管酸纯化的方法为:选择不同的酸溶液(10%~30%的硝酸溶液,10%~30%的硫酸溶液,或 1:1 的硝酸和硫酸混合溶液),将碳纳米管分别加入不同酸液中,加热回流进行酸处理,处理时间 6~12 小时,酸处理后用蒸馏水进行稀释、过滤、洗涤至 $\text{pH} = 6 \sim 7$,然后在干燥箱中 110℃ 烘干,研磨后封口备用。

[0014] (2) 催化剂活性组分的负载

[0015] 利用纯化后的碳纳米管,选择硝酸锰溶液作为浸渍液,按照计算要求的浸渍浓度,将硝酸锰配制成浓度为 5%~20%的水溶液,然后加入纯化后的碳纳米管,充分搅拌后室温浸渍 24 小时,过滤后在干燥箱中 110℃ 烘干,并在 400~600℃ 下在氮气气氛下煅烧 4~6 小时,使硝酸锰分解为锰的氧化物,就可以得到催化剂。

[0016] 本实用新型催化剂制备方法的有益效果是,利用简单易行的浸渍法,将锰的氧化物负载在比表面积较大、具有独特的电子结构和物理化学性质的碳纳米管表面,实现在低温范围内催化剂脱硝活性的提高。

[0017] 本实验中采用的碳纳米管比表面积较大,并具有独特的电子结构和物理化学性质,对于气体的吸附能力强,同时经过酸纯化后,去除了表面的杂质,增加了表面的基团,极大的提高催化剂的活性和选择性。碳纳米管具有孔结构,增加了分散性,同时金属晶粒和载体间有较强的相互作用,也有利于提高催化反应的选择性和活性。

[0018] 浸渍法可以简单易行的将锰氧化物负载在载体表面,碳纳米管比表面积较大,对负载的物质分散性比较好,并且吸附量能达到最大值,也能够避免负载物在载体表面的堆积现象。浸渍法的负载组分利用率高、成本低,可以选择用市售的、已成形的、规格化的载体材料,省去催化剂成型步骤。此外,可通过选择适当的载体,为催化剂提供所需物理结构特性。

[0019] 锰的氧化物负载制备而成的催化剂具有很好的低温 SCR 性能,对于 SCR 的低温化以及加宽催化还原反应的温度窗口都有很好的改善。另外在不同煅烧温度条件下,锰氧化物形态有多种,都具有不同的性能,能够改善催化剂的活性。

[0020] 本发明制备的以锰氧化物为负载物,碳纳米管为载体的 SCR 催化剂,降低了催化还原脱硝的还原温度,实现了稳定的低温操作,以氨为还原剂时,能在 120~250℃ 的低温范围内有比较高的 NO 脱除率。另外以碳纳米管为载体,具有比表面积大,吸附能力强,有独特的表面特性,能够促进催化还原反应的进行。与以前技术相比,本专利具有一定优势。

具体实施方式

[0021] (1) 催化剂载体的制备

[0022] 选择不同的酸溶液(10%~30%的硝酸溶液,10%~30%的硫酸溶液,或1:1的硝酸和硫酸混合溶液),将碳纳米管分别加入不同酸液中,加热回流进行酸处理,处理时间6~12小时,酸处理后用蒸馏水进行稀释、过滤、洗涤至 $\text{pH} = 6 \sim 7$,然后在干燥箱中 110°C 烘干。

[0023] (2) 催化剂活性组分的负载

[0024] 按照计算要求的浸渍浓度,将硝酸锰配制成浓度为5%~20%的水溶液,然后加入纯化后的碱纳米管,充分搅拌后室温浸渍24小时,过滤后在干燥箱中 110°C 烘干,并在 $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 下在氮气气氛下煅烧4~6小时,使硝酸锰分解为锰的氧化物,就可以得到催化剂。

[0025] (3) 该催化剂在温度为 150°C ,氧含量为6%, $\text{NH}_3/\text{NO} = 1$ 的条件下,NO的脱除率为83%;在温度为 200°C ,氧含量为6%, $\text{NH}_3/\text{NO} = 1$ 的条件下,NO的脱除率为97.5%;在温度为 250°C ,氧含量为6%, $\text{NH}_3/\text{NO} = 1$ 的条件下,NO的脱除率为99.5%。