

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910038108.9

[51] Int. Cl.

*B01J 23/889 (2006.01)*

*B01J 23/80 (2006.01)*

*B01J 23/83 (2006.01)*

*B01D 53/56 (2006.01)*

*B01D 53/86 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年8月19日

[11] 公开号 CN 101507928A

[22] 申请日 2009.3.23

[21] 申请号 200910038108.9

[71] 申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路 381 号

[72] 发明人 李雪辉 陈志航 王芙蓉 王乐夫

[74] 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有限公司

代理人 裘 晖

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

一种铁锰复合氧化物催化剂及其制备方法和应用

[57] 摘要

本发明公开了一种用于烟道气低温选择性催化还原氮氧化物的铁锰复合氧化物催化剂及其制备方法和应用。本发明催化剂包括铁元素、锰元素和助剂元素等活性组分。该催化剂的制备步骤包括：(1)将铁盐和锰盐混合，加入助剂元素的硝酸盐或醋酸盐，得到混合金属盐；(2)将柠檬酸溶液加入混合金属盐中，搅拌混合均匀；(3)40~160℃恒温条件下干燥，得到固体；(4)在空气中煅烧1~8h，煅烧温度为200~900℃，得到混合氧化物；(5)将混合氧化物研磨，压片，过筛，得产品。该催化剂可在有氧条件下，低温选择性催化还原烟气中的氮氧化物，具有高活性、选择性和稳定性的特点。

1、一种铁锰复合氧化物催化剂，其特征在于包括以下按金属元素摩尔百分比计的活性组分：铁元素 9.9~89.1%、锰元素 9.9~89.1%、助剂元素 1~10%。

2、根据权利要求 1 所述的一种铁锰复合氧化物催化剂，其特征在于：所述助剂元素是钴、锌、铈、钒和铜中的至少一种。

3、根据权利要求 1 所述的一种铁锰复合氧化物催化剂的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

(1) 将铁元素和锰元素摩尔比为 0.05 : 1~9 : 1 的铁盐和锰盐混合，加入助剂元素的硝酸盐或醋酸盐，助剂元素与铁元素和锰元素之和的摩尔比为 0.01 : 1~0.1 : 1，得到混合金属盐；

(2) 将摩尔浓度为 0.2~5 mol/L 的柠檬酸溶液加入步骤 (1) 所得混合金属盐中，柠檬酸与混合金属盐中的金属元素的摩尔比为 3 : 1~1 : 2，搅拌 1~8 h，混合均匀；

(3) 40~160℃恒温条件下干燥 6~36 h，得到固体；

(4) 将步骤(3)所得固体在空气中煅烧 1~8 h，煅烧温度为 200~900℃，得到混合氧化物；

(5) 将步骤 (4) 所得混合氧化物研磨，压片，过 60~100 目筛，得到铁锰复合氧化物催化剂产品。

4、根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于：步骤 (1) 所述铁盐为硝酸铁或醋酸铁；所述锰盐为硝酸锰或醋酸锰。

5、根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于：步骤 (1) 所述助剂元素的硝酸盐或醋酸盐是硝酸钴、醋酸钴、硝酸锌、醋酸锌、硝酸铈、醋酸铈、硝酸钒、醋酸钒、硝酸铜或醋酸铜中的至少一种。

6、根据权利要求 1 所述的一种铁锰复合氧化物催化剂应用于低温选择性催化还原氮氧化物反应中。

## 一种铁锰复合氧化物催化剂及其制备方法和应用

### 技术领域

本发明属于多相催化剂制备领域，特别涉及一种铁锰复合氧化物催化剂及其制备方法，该多组分催化剂适用于低温下  $\text{NH}_3$  选择性催化还原（SCR）氮氧化物（ $\text{NO}_x$ ）的环保领域催化反应。

### 背景技术

目前最严重的大气污染是酸化污染，酸化污染来源于废气排放的二氧化硫  $\text{SO}_2$  和氮氧化物  $\text{NO}_x$ （ $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  及  $\text{N}_2\text{O}$  等），其中电厂烟气占氮氧化物排放总量约 50%，空气质量急剧恶化使得脱氮脱硫工作显得相当紧迫。我国火电机组耗煤量占总耗煤量 49.5%，预计在今后 50 年内，我国以煤炭为主的能源结构不会发生显著变化。烟气脱硫技术比较成熟，2005 年全国已建、在建脱硫设施装机容量占火电厂总装机容量的 67%，但是脱氮装置普及率远远不够。从 2004 年 7 月 1 日起，我国  $\text{NO}_x$  排放开始收费（0.6 元/污染当量），烟气脱氮一直是工业尾气治理的重要目标。

氮氧化物治理的方法有选择性非催化法、等离子体活化法、催化法等。选择性催化还原（SCR）技术在消除静态污染源排放的氮氧化物（ $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  及  $\text{N}_2\text{O}$ ）过程中扮演了非常重要的角色。例如，氨选择性催化还原法是一种成熟、高效的  $\text{NO}_x$  脱除技术且被应用到火电厂烟气脱硝中，德国目前大多数电站使用该方法，总容量超过 30000MW。其中  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$  催化剂是研究得最多且已商业化的氨选择性催化还原催化剂，该催化剂最佳使用温度范围在  $350^\circ\text{C}$  左右。目前，商用 SCR 系统的设计主要分两类，一种方式是将 SCR 装置置于电除尘器或其与脱硫装置耦合系统的上游，保证催化剂在其最佳活性温度范围内运转，但是，烟气中高浓度灰飞（含  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$  等）、 $\text{SO}_2$  等易引起催化剂失活，从而降低催化剂的使用寿命；另一种选择是将 SCR 装置置于电除尘器及脱硫装置之后，从而避免上述问题。但是，烟气通过脱硫装置后温度急剧降低（ $<200^\circ\text{C}$ ），为保证传统催化剂的最佳活性，需安装庞大的换热装置来提高烟气温度。因此，开发低温（ $<200^\circ\text{C}$ ）SCR 催化剂优点明显且成为近年来的研究热点。

已有的研究表明,锰氧化物催化剂具有较好低温 SCR 催化活性,如  $\text{MnO}_x$  (Catalysis Communication, 2007, 8(3): 329)、 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  (Catalysis Communication, 2007, 8(12): 1896)、 $\text{Fe-Mn}/\text{TiO}_2$  (Applied Catalysis B, 2003, 44(3): 217)、 $\text{CuO}_x\text{-MnO}_x$  (Catalysis Today, 2006(3-4), 111:236) 及  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  (Chemical Communication, 2003, 7: 848) 等。这些催化剂还存在各种各样的局限,有的低温活性差强人意(如  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ ),有的成本较高(如  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ ),有的耐硫耐水效果差(如  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ )。

### 发明内容

本发明的目的在于克服现有技术存在的缺点和不足,提供一种铁锰复合氧化物催化剂。

本发明的另一目的在于提供一种上述的铁锰复合氧化物催化剂的制备方法。

本发明的再一目的在于提供上述的铁锰复合氧化物催化剂的应用。

本发明的目的通过下述技术方案实现:一种铁锰复合氧化物催化剂,其特征在于包括以下按金属元素摩尔百分比计的活性组分:铁元素(Fe) 9.9~89.1%、锰元素(Mn) 9.9~89.1%、助剂元素(M) 1~10%。

上述活性组分以酸性氧化物、碱性氧化物或复合氧化物的形式存在。

所述助剂元素是钴(Co)、锌(Zn)、铈(Ce)、钒(V)和铜(Cu)中的至少一种。

上述铁锰复合氧化物催化剂的制备方法,包括以下操作步骤:

(1) 将铁元素和锰元素摩尔比为 0.05 : 1~9 : 1 的铁盐和锰盐混合,加入助剂元素的硝酸盐或醋酸盐,助剂元素与铁元素和锰元素之和的摩尔比(即摩尔比  $M/(\text{Fe}+\text{Mn})$ ) 为 0.01 : 1~0.1 : 1, 得到混合金属盐;

(2) 将摩尔浓度为 0.2~5 mol/L 的柠檬酸溶液加入步骤(1)所得混合金属盐中,柠檬酸与混合金属盐中的金属元素的摩尔比为 3 : 1~1 : 2, 搅拌 1~8 h, 混合均匀;

(3) 40~160℃恒温条件下干燥 6~36 h, 得到固体;

(4) 将步骤(3)所得固体在空气中煅烧 1~8 h, 煅烧温度为 200~900℃, 得到混合氧化物;

(5) 将步骤(4)所得混合氧化物研磨, 压片, 过 60~100 目筛, 得到铁锰复合氧化物催化剂产品。

步骤(1)所述铁盐为硝酸铁或醋酸铁；所述锰盐为硝酸锰或醋酸锰。

步骤(1)所述助剂元素的硝酸盐或醋酸盐是硝酸钴、醋酸钴、硝酸锌、醋酸锌、硝酸铈、醋酸铈、硝酸钒、醋酸钒、硝酸铜或醋酸铜中的至少一种。

上述铁锰复合氧化物催化剂，具有高活性、选择性和稳定性的特点，可应用于低温选择性催化还原氮氧化物反应。

本发明制备的最优的低温 SCR 催化剂在 100℃，体积浓度[NO]=[NH<sub>3</sub>]=0.1%，[O<sub>2</sub>]=3%，空速=40,000 h<sup>-1</sup>操作条件下，NO<sub>x</sub>脱除率达 98%以上，选择性达 100%。100℃下，通入体积浓度为 0.01%的 SO<sub>2</sub>，4 h 后催化剂脱氮效率降低至 88%，关闭 SO<sub>2</sub>后，活性恢复至 96%以上。

本发明的原理是：利用柠檬酸使两种或两种以上金属盐形成溶胶凝胶，通过主组分 Fe 和 Mn 的协同作用，形成新型复合氧化物，制备成了高活性的低温 SCR 催化剂。

本发明相对现有技术具有如下的优点及有益效果：本发明铁锰复合氧化物催化剂在低温（100℃左右）下具有高活性、高选择性催化还原氮氧化物的能力，相比目前商用催化剂工作温度降低 200℃以上，提高了催化剂使用寿命，成本更低廉，易于机械成型，同时有较强的抗硫中毒的能力。

### 具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述，但发明的实施方式不限于此。

实施例 1：

(1) 将金属元素摩尔比为 Fe: Mn=0.5: 1 的硝酸铁和硝酸锰混合，加入与硝酸铁和硝酸锰混合物的金属元素(即铁元素和锰元素)摩尔比为 0.05: 1 的助剂元素的硝酸盐或醋酸盐(硝酸钴、硝酸锌、硝酸铈、醋酸钒和醋酸铜的混合物)，得到混合金属盐；

(2) 将摩尔浓度为 0.2 mol/L 的柠檬酸溶液加入步骤(1)所得混合金属盐中，柠檬酸与混合金属盐中的金属元素的摩尔比为 12:10，搅拌 6 h，混合均匀；

(3) 100℃恒温条件下干燥 6 h，得到固体；

(4) 将步骤(3)所得固体在空气中煅烧 8 h，煅烧温度为 400℃，得到混合氧化物；

(5) 将煅烧后的混合氧化物冷却后压片，研磨，过筛，得到颗粒细度

为 60~100 目的催化剂产品。此产品包括以下按金属元素摩尔百分比计的活性组分：铁元素 31.7%、锰元素 63.5%、助剂元素 4.8%。

对上述所得催化剂进行评价：

将制备的催化剂放入石英管式反应管中，采用程序温度控制仪将固定床反应器加热到 80~220℃，恒温 1 h。将模拟烟气和还原剂 NH<sub>3</sub> 通入反应管，其中模拟烟气为 N<sub>2</sub>，O<sub>2</sub>，NO 混合而成，考察 SO<sub>2</sub> 对催化剂活性的影响时，加入 SO<sub>2</sub>。通过烟气分析仪和气相色谱在线检测进口和出口的 NO，NO<sub>2</sub>，N<sub>2</sub>O，O<sub>2</sub>，SO<sub>2</sub> 浓度，在固定温度点所取数据是在该温度下的 SCR 反应稳定进行 30 min 后连续 10 min 收集数据的平均值。通过以下公式计算 NO<sub>x</sub> 转化率及 N<sub>2</sub> 选择性：

$$NO_x \text{ conversion}(\%) = \frac{([NO]_{in} + [NO_2]_{in}) - ([NO]_{out} + [NO_2]_{out})}{([NO]_{in} + [NO_2]_{in})} \times 100 \quad (1)$$

$$N_2 \text{ selectivity}(\%) = \frac{[N_2]_{out}}{[N_2]_{out} + [N_2O]_{out}} \times 100 \quad (2)$$

催化剂评价结果如表 1 所示，在体积浓度 [NO]=[NH<sub>3</sub>]=0.1%，[O<sub>2</sub>]=3%，空速=40,000 h<sup>-1</sup> 操作条件下，100℃ 时 NO<sub>x</sub> 脱除率达 98% 以上，选择性达 100%；在 120℃ 条件下，NO<sub>x</sub> 脱除率接近 100%，选择性达 100%。100℃ 下，通入体积浓度为 0.01% 的 SO<sub>2</sub>，4 h 后催化剂脱氮效率降低至 88%，关闭 SO<sub>2</sub> 后，活性恢复至 96% 以上。

## 实施例 2：

(1) 将金属元素摩尔比为 Fe: Mn=6: 1 的醋酸铁和醋酸锰混合，加入与醋酸铁和醋酸锰混合物的金属元素（即铁元素和锰元素）摩尔比为 0.01: 1 的助剂元素的硝酸盐或醋酸盐（醋酸钴、醋酸锌、硝酸铈、硝酸钒和硝酸铜的混合物），得到混合金属盐；

(2) 将摩尔浓度为 1 mol/L 的柠檬酸溶液加入步骤 (1) 所得混合金属盐中，柠檬酸与混合金属盐中的金属元素的摩尔比为 3: 1，搅拌 3h，混合均匀；

(3) 80℃ 恒温条件下干燥 24 h，得到固体；

(4) 将步骤 (3) 所得固体在空气中煅烧 3 h，煅烧温度为 650℃，得到混合氧化物；

(5) 将煅烧后的混合氧化物冷却后压片，研磨，过筛，得到颗粒细度为 60~100 目的催化剂产品。此产品包括以下按金属元素摩尔百分比计的活

性组分：铁元素 84.9%、锰元素 14.1%、助剂元素 1%。

对上述所得催化剂进行评价：

将制备的催化剂放入石英管式反应管中，采用程序温度控制仪将固定床反应器加热到 80~220°C，恒温 1 h。将模拟烟气和还原剂 NH<sub>3</sub> 通入反应管，其中模拟烟气为 N<sub>2</sub>，O<sub>2</sub>，NO 混合而成。通过烟气分析仪和气相色谱在线检测进口和出口的 NO，NO<sub>2</sub>，N<sub>2</sub>O，O<sub>2</sub>，SO<sub>2</sub> 浓度，在固定温度点所取数据是在该温度下的 SCR 反应稳定进行 30 min 后连续 10 min 收集数据的平均值。

催化剂评价结果如表 1 所示，在体积浓度[NO]=[NH<sub>3</sub>]=0.1%，[O<sub>2</sub>]=3%，空速=40,000h<sup>-1</sup>操作条件下，100°C时 NO<sub>x</sub>脱除率达 92%以上，选择性达 100%；在 120°C条件下，NO<sub>x</sub>脱除率接近 98%，选择性达 100%。

### 实施例 3：

(1) 将金属元素摩尔比为 Fe: Mn=3: 1 的硝酸铁和醋酸锰混合，加入与硝酸铁和醋酸锰混合物的金属元素（即铁元素和锰元素）摩尔比为 0.08: 1 的助剂元素的硝酸盐或醋酸盐（醋酸钴、硝酸铈、硝酸钒和硝酸铜的混合物），得到混合金属盐；

(2) 将摩尔浓度为 2 mol/L 的柠檬酸溶液加入步骤（1）所得混合金属盐中，柠檬酸与混合金属盐中的金属元素的摩尔比为 1:1，搅拌 4 h，混合均匀；

(3) 130°C恒温条件下干燥 12 h，得到固体；

(4) 将步骤（3）所得固体在空气中煅烧 4 h，煅烧温度为 350°C，得到混合氧化物；

(5) 将煅烧后的混合氧化物冷却后压片，研磨，过筛，得到颗粒细度为 60~100 目的催化剂产品。此产品包括以下按金属元素摩尔百分比计的活性组分：铁元素 69.4%、锰元素 23.2%、助剂元素 7.4%。

对上述所得催化剂进行评价：

将制备的催化剂放入石英管式反应管中，采用程序温度控制仪将固定床反应器加热到 80~220°C，恒温 1 h。将模拟烟气和还原剂 NH<sub>3</sub> 通入反应管，其中模拟烟气为 N<sub>2</sub>，O<sub>2</sub>，NO 混合而成，通过烟气分析仪和气相色谱在线检测进口和出口的 NO，NO<sub>2</sub>，N<sub>2</sub>O，O<sub>2</sub>，SO<sub>2</sub> 浓度，在固定温度点所取数据是在该温度下的 SCR 反应稳定进行 30 min 后连续 10 min 收集数据的平均值。

催化剂评价结果如表 1 所示，在体积浓度[NO]=[NH<sub>3</sub>]=0.1%，[O<sub>2</sub>]=3%，

空速=40,000 h<sup>-1</sup> 操作条件下, 100℃时 NO<sub>x</sub> 脱除率达 90%以上, 选择性达 100%; 在 120℃条件下, NO<sub>x</sub> 脱除率接近 98%, 选择性达 100%。

#### 实施例 4:

(1) 将金属元素摩尔比为 Fe: Mn=7: 1 的醋酸铁和硝酸锰混合, 加入与醋酸铁和硝酸锰混合物的金属元素 (即铁元素和锰元素) 摩尔比为 0.1: 1 的醋酸锌, 得到混合金属盐;

(2) 将摩尔浓度为 4 mol/L 的柠檬酸溶液加入步骤 (1) 所得混合金属盐中, 柠檬酸与混合金属盐中的金属元素的摩尔比为 3: 2, 搅拌 1h, 混合均匀;

(3) 40℃恒温条件下干燥 36 h, 得到固体;

(4) 将步骤 (3) 所得固体在空气中煅烧 1 h, 煅烧温度为 900℃, 得到混合氧化物;

(5) 将煅烧后的混合氧化物冷却后压片, 研磨, 过筛, 得到颗粒细度为 60~100 目的催化剂产品。此产品包括以下按金属元素摩尔百分比计的活性组分: 铁元素 79.5%、锰元素 11.4%、助剂元素 9.1%。

对上述所得催化剂进行评价:

将制备的催化剂放入石英管式反应管中, 采用程序温度控制仪将固定床反应器加热到 80~220℃ 时, 恒温 1 h。将模拟烟气和还原剂 NH<sub>3</sub> 通入反应管, 其中模拟烟气为 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO 混合而成, 通过烟气分析仪和气相色谱在线检测进口和出口的 NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 浓度, 在固定温度点所取数据是在该温度下的 SCR 反应稳定进行 30 min 后连续 10 min 收集数据的平均值。

催化剂评价结果如表 1 所示, 在体积浓度 [NO]=[NH<sub>3</sub>]=0.1%, [O<sub>2</sub>]=3%, 空速=40,000 h<sup>-1</sup> 操作条件下, 100℃时 NO<sub>x</sub> 脱除率达 90%以上, 选择性达 100%; 在 120℃条件下, NO<sub>x</sub> 脱除率达 98%, 选择性达 100%。

#### 实施例 5:

(1) 将金属元素摩尔比为 Fe: Mn=9: 1 的醋酸铁和硝酸锰混合, 加入与醋酸铁和硝酸锰混合物的金属元素 (即铁元素和锰元素) 摩尔比为 0.06: 1 的助剂元素的硝酸盐或醋酸盐 (硝酸钴、硝酸铈、硝酸钒和醋酸铜的混合物), 得到混合金属盐;



(2) 将摩尔浓度为 5 mol/L 的柠檬酸溶液加入步骤 (1) 所得混合金属盐中, 柠檬酸与混合金属盐中的金属元素的摩尔比为 1:2, 搅拌 8 h, 混合均匀;

(3) 160°C 恒温条件下干燥 12 h, 得到固体;

(4) 将步骤 (3) 所得固体在空气中煅烧 6 h, 煅烧温度为 200°C, 得到混合氧化物;

(5) 将煅烧后的混合氧化物冷却后压片, 研磨, 过筛, 得到颗粒细度为 60~100 目的催化剂产品。此产品包括以下按金属元素摩尔百分比计的活性组分: 铁元素 84.4%、锰元素 9.9%、助剂元素 5.7%。

对上述所得催化剂进行评价:

将制备的催化剂放入石英管式反应管中, 采用程序温度控制仪将固定床反应器加热到 80~220°C, 恒温 1 h。将模拟烟气和还原剂  $\text{NH}_3$  通入反应管, 其中模拟烟气为  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$  混合而成, 通过烟气分析仪和气相色谱在线检测进口和出口的  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$  浓度, 在固定温度点所取数据是在该温度下的 SCR 反应稳定进行 30 min 后连续 10 min 收集数据的平均值。

催化剂评价结果如表 1 所示, 在体积浓度  $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 0.1\%$ ,  $[\text{O}_2] = 3\%$ , 空速 =  $40,000 \text{ h}^{-1}$  操作条件下, 100°C 时  $\text{NO}_x$  脱除率达 86% 以上, 选择性达 98.1%; 在 120°C 条件下,  $\text{NO}_x$  脱除率达 94%, 选择性接近 100%。

表 1 不同温度下催化剂  $\text{NO}_x$  转化率及  $\text{N}_2$  选择性

实例	100°C		120°C	
	$\text{NO}_x$ 转化率 (%)	$\text{N}_2$ 选择性 (%)	$\text{NO}_x$ 转化率 (%)	$\text{N}_2$ 选择性 (%)
1	98.2	100	99.3	100
2	92.5	100	98.6	100
3	90.8	100	98.4	100
4	90.2	100	98.0	100
5	86.9	98.1	94.2	99.6

上述实施例为本发明较佳的实施方式, 但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制, 其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化, 均应为等效的置换方式, 都包含在本发明的保护范围之内。