



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101920213 B

(45) 授权公告日 2012.09.19

(21) 申请号 201010235033.6

(22) 申请日 2010.07.23

(73) 专利权人 中环(中国)工程有限公司

地址 210008 江苏省南京市江宁开发区董村
路 87 号

(72) 发明人 卢作基 徐晓亮 黄丽娜

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限
公司 32200

代理人 李纪昌

(56) 对比文件

US 2009/0221418 A1, 2009.09.03,

CN 101269317 A, 2008.09.24,

CN 101587089 A, 2009.11.25,

CN 101448568 A, 2009.06.03,

CN 1656104 A, 2005.08.17,

审查员 张宁

(51) Int. Cl.

B01J 31/12 (2006.01)

B01J 31/36 (2006.01)

B01J 31/32 (2006.01)

B01J 31/28 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

以金属有机框架物为载体的低温 SCR 脱硝催
化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种以金属有机框架物为载体的
低温 SCR 脱硝催化剂及其制备方法,属于大气污
染治理技术和环保催化材料领域。采用浸渍法在
MOFs 催化剂载体上,负载 Mn、Fe、Cu、V、Ce 的一种
或几种金属元素的氧化物为活性组分,经过干燥、
煅烧和过筛,制得所述催化剂,以催化剂的总质量
为基准,活性金属氧化物负载的质量百分含量为
1%~20%,催化剂的工作温度为 80~200℃。催
化剂具有较大的比表面积、较高的低温催化活性
以及脱硝效果,在烟气脱硝工艺中具有广阔的工
业应用前景。

1. 一种以 MOFs 为载体的低温 SCR 脱硝催化剂,其特征在于是以 MOFs 为催化剂载体,经负载 Mn、Fe、Cu、V、Ce 的一种或几种金属元素的氧化物活性组分后获得的;金属氧化物负载的质量百分含量为 1%~20%;负载过程是将 MOFs 浸入 Mn、三价 Fe、Cu、V、Ce 金属离子的可溶性盐溶液中,混合均匀,静置 1-4 小时,烘干后在 300~500℃ 的温度下煅烧 3~6 小时,自然冷却后研磨过筛,取其中 40~60 目的部分,即获得以 MOFs 为载体的低温 SCR 脱硝催化剂,该 SCR 脱硝催化剂能在 80~200℃ 之间使用。

2. 一种制备如权利要求 1 所述的以 MOFs 为载体的低温 SCR 脱硝催化剂的方法,其特征在于以 MOFs 为催化剂载体,采用浸渍法负载一定量的 Mn、Fe、Cu、V、Ce 的一种或几种金属元素的氧化物活性组分后获得以 MOFs 为载体的低温 SCR 脱硝催化剂,其中,金属氧化物占催化剂总量的质量百分比为 1~20%,该 SCR 脱硝催化剂能在 80~200℃ 之间使用。

3. 如权利要求 2 所述的制备以 MOFs 为载体的低温 SCR 脱硝催化剂的方法,其特征在于所述的浸渍法是将 MOFs 浸入 Mn、三价 Fe、Cu、V、Ce 金属离子的可溶性盐溶液中,混合均匀,静置 1-4 小时,烘干后在 300~500℃ 的温度下煅烧 3~6 小时,自然冷却后研磨过筛,取其中 40~60 目的部分,即获得以 MOFs 为载体的低温 SCR 脱硝催化剂,该催化剂的工作温度为 80~200℃;煅烧是在氮气或者氩气的气氛保护下进行。

以金属有机框架物为载体的低温 SCR 脱硝催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种以金属有机框架物 (MOFs) 为载体的低温 SCR 脱硝催化剂及其制备方法,属于大气污染治理技术和环保催化材料领域。

背景技术

[0002] 氮氧化物 (NO_x) 是引起酸雨、光化学烟雾等破坏地球生态环境等一系列问题的主要空气污染物之一,也是目前大气环境保护的重点和难点。大量的方法被用于研究减少氮氧化物排放,其中,以 NH₃ 为还原剂的选择性催化还原技术 (SCR) 是目前工业上最有效的固定源 NO_x 脱除方法。

[0003] 商业 SCR 催化剂多为钒系催化剂,如 V₂O₅/TiO₂ 或 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 等。该类催化剂的活性温度为 300 ~ 400 °C,多布置在锅炉省煤器之后空气预热器前。由于烟气未作脱硫除尘等处理,这样布置方式会使得催化剂受到高浓度烟尘和 SO₂ 的冲刷、磨损和飞灰中杂质的污染中毒,烟温过高还会使催化剂发生烧结、失活,或发生 NH₃ 被氧化为 NO 的副反应等。另外,对于我国现有锅炉来说,省煤器、空气预热器和锅炉一般是一体的,因此这种技术也难于与我国现有锅炉匹配。而将 SCR 反应器置于空气预热器、除尘器和脱硫装置之后应当较为合理,但在这一配置中,由于脱硫除尘后烟气的温度一般低于 200 °C,无可避免的,必须对烟气进行重复加热,这将大大增加脱硝的成本,增加系统能耗和操作费用。

发明内容

[0004] 针对上述现有技术存在的问题,本发明的目的在于提供一种以金属有机框架物 (Metal-organic Framework, MOFs) 为载体能在 80 ~ 200 °C 之间使用的低温 SCR 脱硝催化剂。

[0005] 本发明的另一个目的是提供一种以金属有机框架物为载体的低温 SCR 脱硝催化剂的制备方法。

[0006] 为了实现上述技术方案,本发明的目的是通过下述方式实现的:

[0007] 一种以金属有机框架物为载体的低温 SCR 脱硝催化剂,以 MOFs 为催化剂载体,经负载 Mn、Fe、Cu、V、Ce 的一种或几种金属元素的氧化物活性组分后,获得以金属有机框架物为载体的低温 SCR 脱硝催化剂。

[0008] 一种制备以金属有机框架物为载体的低温 SCR 脱硝催化剂的方法,是以 MOFs 为催化剂载体,采用浸渍法负载一定量的 Mn、Fe、Cu、V、Ce 的一种或几种金属元素的氧化物活性组分后获得。其中,金属氧化物占催化剂总量的质量百分比为 1 ~ 20%。

[0009] 所述的浸渍法是将 MOFs 浸入 Mn、Fe、Cu、V、Ce 金属离子的可溶性盐溶液中,混合均匀,静置 1-4 小时,烘干后在 300 ~ 500 °C 的温度下煅烧 3 ~ 6 小时,即可获得以 MOFs 为载体的低温 SCR 脱硝催化剂。

[0010] 上述的以 MOFs 为载体的低温 SCR 脱硝催化剂较佳粒度为 40 ~ 60 目。

[0011] MOFs 是近年来研究的热点,通过晶体学工程,可以经由不同配体和金属离子的改变,调控所合成 MOFs 的拓扑结构及配体和金属离子的配位特性,从而获得多种多样组分和结构各异的 MOFs。最值得关注的是,与传统的多孔材料(如 TiO_2 、 Al_2O_3 或 CeO_2) 相比,MOFs 具有均一的孔道结构、巨大的比表面积和孔体积,可以使催化剂表面具有更多的活性位,从而在 SCR 反应中具有更高的脱硝性能。

[0012] 本发明与现有技术相比其显著的优点是:

[0013] (1) 开发低温 SCR 催化剂既可缓解飞灰和 SO_2 对 SCR 催化剂的毒化和堵塞,又便于与我国现有锅炉系统匹配,而不对其他相关装置产生大的影响,还能避免烟道气的预热耗能;

[0014] (2) 以 MOFs 为载体的低温 SCR 脱硝催化剂,具有比表面积大的优点,有利于 NO_x 、 O_2 等气态反应物分子的吸附,而 Mn、Fe、Cu、V、Ce 这些金属氧化物的负载,能在催化剂表面形成大量的酸位点,提高了催化剂对 NH_3 的吸附性能,以上措施有效提高了以 MOFs 为载体的低温 SCR 催化剂的脱硝活性。

[0015] (3) 具有可调性的孔道结构的 MOFs 载体能使得活性组分分散性能提高,不易出现团聚、烧结等不良现象;

[0016] (4) MOFs 本身的结构中含有大量的金属结点,这些构成骨架结构的金属结点可以成为催化反应的活性位。

具体实施方式

[0017] 以下的实施例以 MOF 材料的一种 MIL-101 作为催化剂的载体,MOF 材料的每一种具体材料可能在细枝末节的性质上稍有差异,但因本发明主要采用了该类材料所具有的共性是:具有均一的孔道结构、巨大的比表面积和孔体积,可以使催化剂表面具有更多的活性位,因此可以认为采用 MIL-101 与采用其他的 MOF 材料在催化剂的性质上没有太多的差异。所以本发明采用 MIL-101 仅作举例,并非意味着采用其他的 MOFs 无法实施以下的发明,也非意味着是对 MOFs 材料的限定。

[0018] MOF 材料载体(以 MIL-101 为例)合成过程如下:

[0019] 称取 4.0g 的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 60mL 去离子水,充分溶解后,加入 1.6613g 对苯二甲酸,并向混合液中滴加 10 滴 HF 溶液。然后将混合溶液移入 100mL 不锈钢高压反应釜(聚四氟乙烯内衬),于烘箱中以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 220°C ,并恒温晶化 8 小时。冷却后将产物过滤、洗涤, 60°C 下抽空干燥,即得到绿色粉末和浅黄色针状晶体的混合物。将此混合物加入到 100mL 的 N,N-二甲基甲酰胺中,充分搅拌 2 小时,则未反应的对苯二甲酸(浅黄色针状晶体)溶解于 N,N-二甲基甲酰胺,过滤洗涤后, 60°C 抽空干燥,即得到绿色粉末状 MIL-101。将 MIL-101 在 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 的温度下干燥 2 ~ 4 小时,自然冷却,作为以下实施例的 MOFs 材料载体。

[0020] 实施例 1:

[0021] 将 10g 载体 MIL-101 分散于 1.15mL 的 1mol/L 的硝酸锰或硫酸锰水溶液中,机械搅拌 1 ~ 2 小时,使其混合均匀,静置 1 小时后放入干燥箱中,于 100°C 烘干过夜,然后在氮气或者氩气的气氛中 300°C 下焙烧 3 小时,待自然冷却后,研磨过筛选出直径为 40 ~ 60 目的部分作低温脱硝催化剂,其中锰的负载量为 1wt. %。

[0022] 实施例 2：

[0023] 将 10g 载体 MIL-101 分散于 3.13mL 的 1mol/L 的硝酸铁或硫酸铁溶液中，机械搅拌 1～2 小时，使其混合均匀，静置 2 小时后放入干燥箱中，于 100℃ 烘干过夜，然后在氮气或者氩气的气氛中 350℃ 下焙烧 4 小时，待自然冷却后，研磨过筛选出直径为 40～60 目的部分作低温脱硝催化剂，其中铁的负载量为 5wt. %。

[0024] 实施例 3：

[0025] 将 10g 载体 MIL-101 分散于 12.57mL 的 1mol/L 的硝酸铜溶液中，机械搅拌 1～2 小时，使其混合均匀，静置 3 小时后放入干燥箱中，于 110℃ 烘干过夜，然后在氮气或者氩气的气氛中 350℃ 下焙烧 5 小时，待自然冷却后，研磨过筛选出直径为 40～60 目的部分作低温脱硝催化剂，其中铜的负载量为 10wt. %。

[0026] 实施例 4：

[0027] 将 10g 载体 MIL-101 分散于 8.25mL 的 1mol/L 的硝酸钒溶液中，机械搅拌 1～2 小时，使其混合均匀，静置 4 小时后放入干燥箱中，于 120℃ 烘干过夜，然后在氮气或者氩气的气氛中 400℃ 下焙烧 5 小时，待自然冷却后，研磨过筛选出直径为 40～60 目的部分作低温脱硝催化剂，其中钒的负载量为 15wt. %。

[0028] 实施例 5：

[0029] 将 10g 载体 MIL-101 分散于 11.62mL 的 1mol/L 的硝酸铈或硫酸铈溶液中，机械搅拌 1～2 小时，使其混合均匀，静置 3 小时后放入干燥箱中，于 120℃ 烘干过夜，然后在氮气或者氩气的气氛中 450℃ 下焙烧 6 小时，待自然冷却后，研磨过筛选出直径为 40～60 目的部分作低温脱硝催化剂，其中铈的负载量为 20wt. %。

[0030] 实施例 6：

[0031] 将 4.6mL 的 1mol/L 硝酸锰水溶液与 6.8mL 的 1mol/L 硝酸铈水溶液混合并搅拌均匀，称取 10g 的载体 MIL-101 置于上述锰铈混合水溶液中，机械搅拌 1～2 小时，使其混合均匀，静置 3 小时后放入干燥箱中，于 120℃ 烘干过夜，然后在氮气或者氩气的气氛中 500℃ 下焙烧 6 小时，待自然冷却后，研磨过筛选出直径为 40～60 目的部分作低温脱硝催化剂，其中锰铈的负载总量为 15wt. %，Mn/(Mn+Ce) 元素摩尔比为 0.4。

[0032] 实施例 7：

[0033] 将 8.5mL 的 1mol/L 硝酸锰水溶液与 5.7mL 的 1mol/L 硝酸铈水溶液混合并搅拌均匀，加入 0.19g 的 NH_4VO_3 ，使其溶解后，称取 10g 的载体 MIL-101 置于上述锰铈钒混合水溶液中，机械搅拌 1～2 小时，使其混合均匀，静置 3 小时后放入干燥箱中，于 120℃ 烘干过夜，然后在氮气或者氩气的气氛中 500℃ 下焙烧 6 小时，待自然冷却后，研磨过筛选出直径为 40～60 目的部分作低温脱硝催化剂，其中锰铈钒的负载总量为 20wt. %，Mn/(Mn+Ce) 元素摩尔比为 0.6，V/(V+Mn+Ce) 元素摩尔比为 0.1。

[0034] 实施例 8：

[0035] 将 13mL 的 1mol/L 硝酸锰水溶液与 8.9mL 的 1mol/L 硝酸铈水溶液混合并搅拌均匀，加入 1.0g 的硫酸铁（化学式为 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ），使其溶解后，称取 10g 的载体 MIL-101 置于上述锰铈铁混合水溶液中，机械搅拌 1～2 小时，使其混合均匀，静置 3 小时后放入干燥箱中，于 120℃ 烘干过夜，然后在氮气或者氩气的气氛中 500℃ 下焙烧 6 小时，待自然冷却后，研磨过筛选出直径为 40～60 目的部分作低温脱硝催化剂，其中锰铈铁的负载总量为

20wt. %, Mn/(Mn+Ce) 元素摩尔比为 0.6, Fe/(Fe+Mn+Ce) 元素摩尔比为 0.1。

[0036] 催化剂脱硝活性测试实例

[0037] 将实施例 8 中制得的催化剂粉碎过筛, 得到粒径为 30 ~ 60 目之间的催化剂颗粒。将上述催化剂置于催化反应器中, 在模拟烟气条件下, 控制反应温度在 80 ~ 200℃, 空速 3000h⁻¹, NO 初始浓度为 500ppm, NO/NH₃ 为 1 : 1, 在该条件下, 测得 NO 的转化率均在 80% 以上。