



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102335604 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 01

(21) 申请号 201110204380. 7

(22) 申请日 2011. 07. 21

(71) 申请人 上海大学

地址 200444 上海市宝山区上大路 99 号

(72) 发明人 施利毅 张登松 颜婷婷 钱一磊

高瑞华 李红蕊

(74) 专利代理机构 上海上大专利事务所(普通合伙) 31205

代理人 顾勇华

(51) Int. Cl.

*B01J 23/34* (2006. 01)

*B01J 35/02* (2006. 01)

*B01D 53/86* (2006. 01)

*B01D 53/56* (2006. 01)

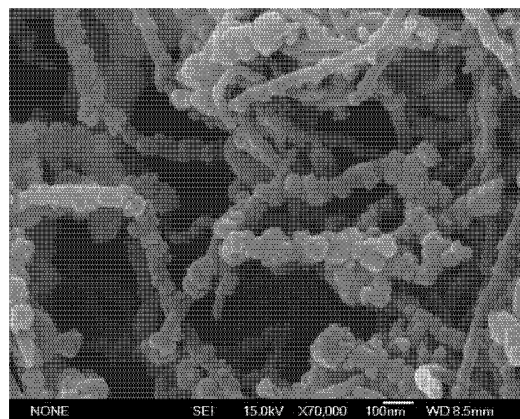
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

具有纳米核壳结构的 SCR 低温脱硝催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种具有纳米核壳结构的 SCR 低温脱硝催化剂及其制备方法,属环保催化材料领域。本方法不同于传统的浸渍法,是将纳米碳管(CNTs)、锰盐、铈盐通过一步化学溶剂热法得到活性组分高分散、高表面积的  $MnO_x/CeO_2@CNTs$  纳米核壳结构。该催化剂包括载体  $CeO_2@CNTs$  核壳复合纳米结构,活性组分  $MnO_x$  和  $CeO_2$ 。其中  $CeO_2$  既作为载体,进一步丰富  $MnO_x$  的价态,提高  $MnO_x$  的抗硫性,又作为活性组分,可以强化 NO 向  $NO_2$  的转化,提高脱硝催化活性。本发明制备的催化剂在 120-250°C 的烟气中具有优异的氮氧化物脱除效率,较高的  $N_2$  选择性。本发明的催化剂可应用于燃煤电厂、垃圾焚烧炉、锅炉等排放烟气中的氮氧化物的氨选择性催化还原去除。



1. 一种具有纳米核壳结构的 SCR 低温脱硝催化剂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 催化剂的制备:将锰盐、铈盐溶于吡啶溶液中,按一定比例纳米碳管加入吡啶溶液中,超声 0.2-1h 使其充分分散,160-190 °C 吡啶溶剂热反应 1-3d,离心洗涤,用去离子水将样品洗至中性,在 60°C 烘干得到纳米核壳结构的  $MnO_x/CeO_2@CNTs$  催化剂;所述的锰盐、铈盐为其硝酸盐,硫酸盐,氯盐或有机盐;

(2) 催化剂的活化:将步骤(1)所得的催化剂置于管式炉中,先通入氮气吹扫半个小时,继续通入氮气,在氮气气氛保护下,以 1-10°C/min 升温至 500-700 °C,保温 4-8 小时,最后随炉温冷却至室温,得到所述的纳米核壳结构的 SCR 低温脱硝催化剂。

2. 一种具有纳米核壳结构的 SCR 低温脱硝催化剂,其特征在于本催化剂是一种具有纳米核壳结构的  $MnO_x/CeO_2@CNTs$  催化剂,活性组分均匀包覆在 CNTs 表面。

3. 根据权利要求 2 所述的一种具有纳米核壳结构的 SCR 低温脱硝催化剂,其特征在于催化剂的载体为  $CeO_2@CNTs$  纳米核壳结构;CNTs 的质量分数为 5%-60%;活性组分为  $MnO_x$  和  $CeO_2$ ,其中  $MnO_x$  为  $MnO_2$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$  中的一种或几种的混合物,  $Mn/(Mn+Ce)$  元素的摩尔比为 0.1-0.5。

4. 根据权利要求 3 所述的一种具有纳米核壳结构的 SCR 低温脱硝催化剂,其特征在于所述的 CNTs 为多壁或单壁纳米碳管。

## 具有纳米核壳结构的 SCR 低温脱硝催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种环保催化剂,尤其是烟气中氮氧化物的低温选择性催化还原脱硝催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 燃煤电厂、锅炉燃烧烟气排放的氮氧化物( $\text{NO}_x$ )是引起酸雨、光化学烟雾等破坏生态环境和损害人体健康的主要污染物之一,对大气造成了极大的污染。如何有效地消除 $\text{NO}_x$ (脱硝)已成为目前大气污染治理的重点和难点。在烟气排放物 $\text{NO}_x$ 中, $\text{NO}$ 含量占90%以上,故 $\text{NO}$ 的还原转化是烟气脱硝的关键。氨选择性催化还原( $\text{NH}_3$ -SCR)是目前国际上应用最广泛的主流烟气脱硝技术,在催化剂的作用下, $\text{NO}$ 与还原剂 $\text{NH}_3$ 发生如下反应: $4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。传统 $\text{NH}_3$ -SCR脱硝技术主要基于钒钛系催化剂,其工作温度为300-400 $^\circ\text{C}$ ,在低温下不具备良好的催化活性。因此,这种催化剂需将脱硝装置需置于脱硫和除尘装置之前,以满足工作温度的需要,但催化剂受到高浓度烟尘的冲刷、磨损和飞灰中杂质的污染,同时高温导致催化剂烧结,高浓度 $\text{SO}_2$ 致使催化剂中毒、失活。

[0003] 而低温脱硝催化剂可以在能耗比较低的情况下,把催化装置置于脱硫和除尘装置之后。可以避免烟尘对催化剂的影响,又可利用烟气自身的热量实现SCR催化。目前低温 $\text{NH}_3$ -SCR脱硝催化剂主要包括贵金属和过渡金属氧化物两大类。贵金属催化剂在低温下具有良好的催化活性,但其活性温度窗口较窄,选择性较差,另外其储量有限,造价昂贵。过渡金属中常用的是锰基催化剂, $\text{MnO}_x$ 在低温 $\text{NH}_3$ -SCR去除 $\text{NO}$ 的反应中表现出较高的催化活性和较高的 $\text{N}_2$ 选择性,但是其自身结构不稳定,抗硫抗湿性差。

[0004]  $\text{CeO}_2$ 具有出色的储氧能力和氧化还原特性,在贫氧和富氧条件下对 $\text{NH}_3$ 和 $\text{NO}$ 均有较好的活化能力。同时, $\text{CeO}_2$ 能促进 $\text{NO}$ 氧化为 $\text{NO}_2$ ,而在低温下 $\text{NH}_3$ 更易于与烟气中的 $\text{NO}_2$ 发生如下反应: $2\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。目前 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2$ 大多是通过浸渍法将活性组分负载于载体上, $\text{MnO}_x - \text{CeO}_2$ 颗粒易于团聚,难以保证这些活性纳米粒子均匀负载在载体表面。

[0005] 中国专利CN101011659以活性炭纤维为载体,采用浸渍法将锰和铈的氧化物负载在活性炭上,活性组分易于团聚,活性炭表面组成和结构复杂,且其在 $\text{NO}$ 还原过程中易烧蚀。与活性炭相比,CNTs具有特定的一维管状结构和较强的抗烧蚀能力,在诸多化学催化反应中,都表现出优于活性炭的特性,如高催化活性、高选择性、高热稳定性等,人们研究了CNTs直接用于催化脱硝的性能,发现其难以在低温下还原 $\text{NO}$ 。因此,国内外学者将CNTs作为催化剂载体,在其表面负载活性成分,证实了CNTs作为载体显示了比活性炭优越的抗氧化性能,同时发现CNTs自身管状结构以及微量 $\text{SO}_2$ 对CNTs负载的金属氧化物催化剂的活性有明显的促进作用,且 $\text{H}_2\text{O}$ 对其活性影响较弱。综上所述,CNTs不仅具有大比表面积、稳定的管状结构、较强的抗硫抗湿能力,而且可以与金属氧化物协同作用,在较低温度下选择性催化还原 $\text{NO}$ 。因此,通过该方法制备的 $\text{MnO}_x - \text{CeO}_2$ 均匀包覆在CNTs上,获得核壳复合纳米结构,可以有效防止 $\text{MnO}_x - \text{CeO}_2$ 颗粒的团聚,提高催化剂的低温活性和选择性的,抗水和

抗二氧化硫中毒较强。

## 发明内容

[0006] 本发明的目的是克服现有技术的不足,提供一种具有纳米核壳结构的 SCR 低温脱硝催化剂及其制备方法,该催化剂可以用于各类烟气中的氮氧化物的脱除。

[0007] 本发明涉及一种具有核壳结构的 SCR 低温脱硝催化剂,其特征在于通过溶剂热法将锰盐、铈盐等活性组分均匀包覆在 CNTs,得到纳米核壳结构的  $MnO_x/CeO_2@CNTs$  催化剂。其中催化剂的载体为  $CeO_2@CNTs$  纳米核壳结构;活性组分为  $MnO_x$  和  $CeO_2$ ,其中  $MnO_x$  为  $MnO_2$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$  中的一种或几种的组合,  $Mn/(Mn+Ce)$  元素的摩尔比为 0.1-0.5。

[0008] 本发明还提供纳米核壳结构的 SCR 低温脱硝催化剂的制备方法,包括以下过程和步骤:

将锰盐、铈盐、CNTs 加入吡啶溶液中,超声 0.2-1h 使其充分分散,160-190 °C 吡啶溶剂热反应 1-3 天,然后将产物离心分离,并用去离子水洗涤至中性,在 60 °C 下干燥后,最终得到纳米核壳结构的  $MnO_x/CeO_2@CNTs$  催化剂。所述的锰盐、铈盐为其硝酸盐,硫酸盐,氯盐或有机盐。

[0009] 将步骤上述所得的催化剂置于管式炉中,先通入氮气吹扫 0.5h,继续通入氮气,再以 1-10°C/min 升温至 500-700 °C,保温 4-8h,最后随炉温冷却至室温,得到所述的纳米核壳结构的 SCR 低温脱硝催化剂。

[0010] 所述的纳米核壳结构的  $MnO_x/CeO_2@CNTs$  催化剂,活性组分均匀包覆在纳米碳管表面。

[0011] 所述的催化剂的载体为  $CeO_2@CNTs$  纳米核壳结构;CNTs 的质量分数为 5%-60%;活性组分为  $MnO_x$  和  $CeO_2$ ,其中  $MnO_x$  为  $MnO_2$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$  中的一种或几种的混合物,  $Mn/(Mn+Ce)$  元素的摩尔比为 0.1-0.5。

[0012] 所述的 CNTs 为多壁或单壁纳米碳管。

[0013] 本发明方法的优点及特点

1. 具有纳米核壳结构的  $MnO_x/CeO_2@CNTs$  催化剂具有较高的低温催化活性,对水和二氧化硫有较强的抗毒能力。

[0014] 2. 采用一步法吡啶溶剂热可以将  $MnO_x$  与  $CeO_2$  同时均匀包覆在 CNTs 表面,获得高活性、高抗毒性、高比表面积的低温  $NH_3$ -SCR 脱硝催化剂,与传统浸渍法相比,该方法活性纳米粒子均匀负载在载体表面,有效防止  $MnO_x - CeO_2$  颗粒团聚。

[0015] 3. 纳米碳管具有特定的一维管状结构和较强的抗烧蚀能力,在诸多化学催化反应中,都表现出优于活性炭的特性,如高催化活性、高选择性、高热稳定性等,其表面拥有酸性官能团,有利于  $NH_3$  的吸附,同时 CNTs 可与  $MnO_x$  和  $CeO_2$  发生协同作用。

[0016] 4. 本催化剂的制备简单、易操作。

## 附图说明

[0017] 图 1 为本发明实施例一所得  $MnO_x/CeO_2@CNTs$  催化剂的扫描电镜 (SEM) 照片。

[0018] 图 2 为本发明实施例一所得  $MnO_x/CeO_2@CNTs$  催化剂的  $NO$  转化率图。

[0019] 图 3 为本发明实施例一所得  $MnO_x/CeO_2@CNTs$  催化剂的  $N_2$  选择性图。

## 具体实施方式

[0020] 下面结合实施例对本发明进行详细说明：

### 实施例一：

将锰铈的硝酸盐溶解吡啶中，将多壁纳米碳管分散在该吡啶溶液中，超声 0.5h 后转移到 100ml 水热釜中，在 180°C 中溶剂热反应 24h，冷却至室温，离心洗涤至中性，在 60°C 烘干。在氮气气氛保护下，以 2°C/min 升温速度升温至 550°C 煅烧 5h，随炉温冷却至室温，得到所述的纳米核壳结构的  $MnO_x/CeO_2@CNTs$  催化剂，CNTs 的质量分数为 28%；其活性组分为： $MnO_x$  和  $CeO_2$ ，其中  $MnO_x$  为  $MnO_2$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $Mn_2O_3$  的混合物，Mn/(Mn+Ce) 元素的摩尔比 0.2。

[0021] 催化剂评价：将制备的催化剂研磨筛分，取 20-60 目颗粒，放入固定床石英管反应器中进行活性和选择性测试，反应温度为 50 ~ 450°C、空速为 30000h<sup>-1</sup> 的条件下，在 100-300°C 下脱硝效率稳定在 90% 以上，对 N<sub>2</sub> 选择性在 90% 左右。模拟烟气由 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NO 和 NH<sub>3</sub> 组成，其中 NO 体积浓度为 550ppm，NH<sub>3</sub> 体积浓度为 550ppm，O<sub>2</sub> 浓度为 3%，平衡气为氮气。

### [0022] 实施例二：

将锰铈的醋酸盐溶解吡啶中，将单壁纳米碳管分散在该吡啶溶液中，超声 1h 后转移到 200ml 水热釜中，在 160°C 中溶剂热反应 48h，冷却至室温，离心洗涤至中性，在 60°C 烘干。在氮气气氛保护下，以 6°C/min 升温速度升温至 500°C 煅烧 6h，随炉温冷却至室温，得到所述的纳米核壳结构的  $MnO_x/CeO_2@CNTs$  催化剂，CNTs 的质量分数为 55%，其活性组分为： $MnO_x$  和  $CeO_2$ ，其中  $MnO_x$  为  $MnO_2$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $Mn_2O_3$  的混合物，Mn/(Mn+Ce) 元素的摩尔比 0.4。

[0023] 催化剂评价：将制备的催化剂研磨筛分，取 20-60 目颗粒，放入固定床石英管反应器中进行活性和选择性测试，反应温度为 50 ~ 500°C、空速为 30000h<sup>-1</sup> 的条件下，在 120 ~ 200°C 条件下脱硝效率稳定在 80% 以上，对 N<sub>2</sub> 选择性在 85% 以上。模拟烟气由 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NO 和 NH<sub>3</sub> 组成，其中 NO 体积浓度为 550ppm，NH<sub>3</sub> 体积浓度为 550ppm，O<sub>2</sub> 浓度为 3%，平衡气为氮气。

### [0024] 实施例三：

将锰铈的氯盐溶解吡啶中，将多壁纳米碳管分散在该吡啶溶液中，超声 0.5h 后转移到 100ml 水热釜中，在 180°C 中溶剂热反应 48h，冷却至室温，离心洗涤至中性，在 60°C 烘干。在氮气气氛保护下，以 4°C/min 升温速度升温至 600°C 煅烧 4.5h，随炉温冷却至室温，得到所述的纳米核壳结构的  $MnO_x/CeO_2@CNTs$  催化剂，CNTs 的质量分数为 40%，其活性组分为： $MnO_x$  和  $CeO_2$ ，其中  $MnO_x$  为  $MnO_2$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $Mn_2O_3$  的混合物，Mn/(Mn+Ce) 元素的摩尔比 0.2。

[0025] 催化剂评价：将制备的催化剂研磨筛分，取 20-60 目颗粒，放入固定床石英管反应器中进行活性和选择性测试，反应温度为 50 ~ 500°C、空速为 30000h<sup>-1</sup> 的条件下，在 120 ~ 230°C 条件下脱硝效率稳定在 85% 以上，对 N<sub>2</sub> 选择性在 90% 以上。模拟烟气由 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NO 和 NH<sub>3</sub> 组成，其中 NO 体积浓度为 550ppm，NH<sub>3</sub> 体积浓度为 550ppm，O<sub>2</sub> 浓度为 3%，平衡气为氮气。

### [0026] 实施例四：

将锰铈的乙酸盐溶解吡啶中，将多壁纳米碳管分散在该吡啶溶液中，超声 1h 后转移到 100ml 水热釜中，在 170°C 中溶剂热反应 24h，冷却至室温，离心洗涤至中性，在 60°C 烘干。在氮气气氛保护下，以 8°C/min 升温速度升温至 500°C 煅烧 5.5h，随炉温冷却至室温，得到所述的纳米核壳结构的  $MnO_x/CeO_2@CNTs$  催化剂，CNTs 的质量分数为 10% 其活性组分为： $MnO_x$  和  $CeO_2$ ，其中  $MnO_x$  为  $MnO_2$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $Mn_2O_3$  的混合物，Mn/(Mn+Ce) 元素的摩尔比 0.5。

[0027] 催化剂评价 :将制备的催化剂研磨筛分,取 20-60 目颗粒,放入固定床石英管反应器中进行活性和选择性测试,反应温度为 50 ~ 500℃、空速为 30000h<sup>-1</sup> 的条件下,在 120 ~ 250℃条件下脱硝效率稳定在 80%以上,对 N<sub>2</sub> 选择性在 80% 以上。模拟烟气由 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NO 和 NH<sub>3</sub> 组成,其中 NO 体积浓度为 550ppm,NH<sub>3</sub> 体积浓度为 550ppm,O<sub>2</sub> 浓度为 3%,平衡气为氮气。

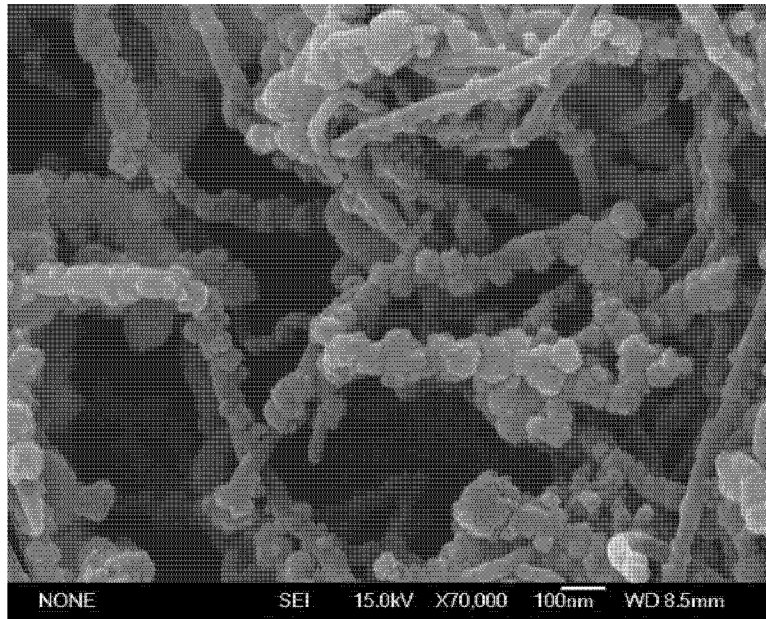


图 1

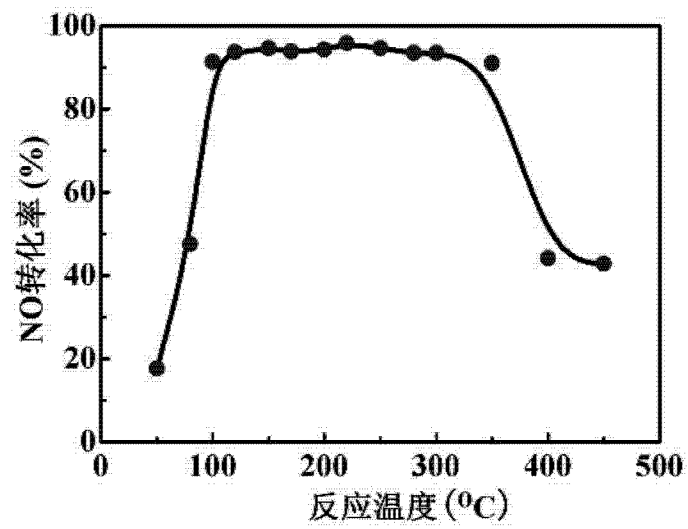


图 2

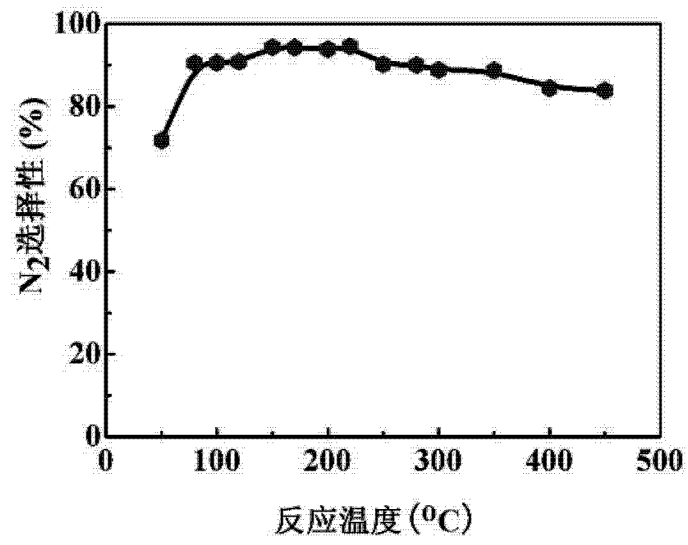


图 3