(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105056940 B
(45)授权公告日 2017.10.10

(21)申请号 201510545762.4

(22)申请日 2015.08.31

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105056940 A

(43)申请公布日 2015.11.18

(73)专利权人 浙江大学
地址 310027 浙江省杭州市浙大路38号

(72)发明人 高翔 郑成航 竺新波 骆仲泱 岑可法 倪明江 吴卫红 张涌新 翁卫国 刘璐 周劲松 方梦祥 程乐鸣

(74)专利代理机构 杭州君度专利代理事务所(特殊普通合伙) 33240
代理人 郑芳 王桂名

(51)Int.Cl.
*B01J 23/34*(2006.01)
*B01D 53/56*(2006.01)
*B01D 53/86*(2006.01)

(56)对比文件

CN 101791550 A,2010.08.04,全文.

CN 104028277 A,2014.09.10,说明书第2页第0012-0016段、第0021段.

李华.低温等离子体协同锰基催化剂催化氧化去除氮氧化物.《中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑》.2013,(第3期),第21页,第31页.

黄承都等.等离子体法制备钴基费托合成催化剂及性能表征.《催化学报》.2011,第32卷(第6期),第1028页,第1029页.

Weichao Wang等.Mixed-Phase Oxide Catalyst Based on Mn-Mullite (Sm,Gd)Mn2O5 for NO oxidation in Diesel Exhaust.《Science》.2012,第337卷(第6096期),第832-835页.

审查员 谢仁峰

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

# 等离子体辅助溶胶凝胶法制备高效氧化性催化剂的方法

(57)摘要

本发明涉及一种等离子体辅助溶胶凝胶法制备高效氧化性催化剂的方法,利用等离子体中的活性粒子在常温下分解凝胶中的有机物和硝酸盐,制备得到活性组分为MnOx或MnCeOx的氧化性催化剂。本发明具有的优势效果在于:(1)对氮氧化物催化氧化具有较高的活性和选择性;(2)具有较宽的温度适应窗口;(3)制备工艺简单、成本较低,可广泛应用于烟气选择性催化氧化的脱硝催化剂制备过程。

CN 105056940 B

1.一种等离子体辅助溶胶凝胶法制备高效氧化性催化剂的方法，其特征在于包括下述步骤：

(1)将26.9g的50%硝酸锰溶液和10.9g的六水合硝酸铈装入烧杯，用去离子水溶解，常温搅拌得到混合液，将27.3g一水合柠檬酸和2.73g聚乙二醇，倒入之前的混合液，常温搅拌得到混合溶液；

(2)将装有混合溶液的烧杯，置于80℃的水浴中加热，并利用电磁搅拌器不间断搅拌，直至溶液变为胶体；

(3)将干燥后的胶体放于研钵，充分研磨成40目以下的颗粒，待用；

(4)将样品填充于放电石英管内棒状电极与石英管壁之间，通入含有21%氧气的模拟空气，石英管外部包裹铜片，作为接电源极，棒状电极接地；

(5)打开交流电源，使有效电压处于9kV；使放电频率达为8.5MHz，利用介质阻挡放电的方法处理，持续90min。

# 等离子体辅助溶胶凝胶法制备高效氧化性催化剂的方法

## 技术领域

[0001] 本发明属于污染物控制领域，涉及催化剂及制备方法，尤其是涉及一种等离子体辅助溶胶凝胶法制备高效氧化性催化剂的方法。

## 背景技术

[0002] 随着经济的迅速增长和工业发展，工业染料的燃烧带来的污染问题日益严重，对人体造成了极大的危害，更对环境带来不可忽视的危机。尤其是氮氧化物，硫氧化物和含氮物质的排放，酸雨、臭氧层破坏、光化学烟雾、全球变暖与之不无联系。工业生产过程中的氮氧化物、硫氧化物的污染已经成为全球关注的热点。对其的处理也是科学界研究的关注重心所在。

[0003] 国内对于工业废气还处在很起步阶段，处理主要是单独脱除。利用WFGD处理$SO_2$，用SCR和SNCR技术联合处理氮氧化物，这种分步处理的方法设备庞杂，占地面积大，运行成本高，存在二次污染。不仅浪费资源，而且给工厂带来了极大的负担，实际效益并不高。如何设计合理的处理流程，寻找合适的催化剂一次处理这些污染物，以达到利益最大化和污染最小化就是本专利研究的重点。

[0004] 在燃煤烟气排放的氮氧化物中，有90％～95％是以NO形式存在，NO难溶于水，WFGD脱除困难较大。经过分析，将NO氧化成易溶的$NO_2$后，再用WFGD可实现脱硫脱硝一体化。该技术的关键是实现NO的高效氧化，使烟气中含有一定比例的$NO_2$(50%左右)。大量的研究表明，催化氧化是一种氧化NO的有效手段，尤其是以$MnO_x$-$CeO_2$为活性组分的催化剂，不仅价格优良，而且具有良好的催化氧化NO性能。利用溶胶凝胶法制备的$MnO_x$-$CeO_2$复合氧化物催化剂活性要高于其他传统制备方法，因为其中形成了$MnCeO_x$固溶体结构，形成更多的表面活性氧，更有利于催化氧化反应。

## 发明内容

[0005] 本发明提供一种利用等离子体辅助溶胶凝胶法制备高效催化氧化催化剂的方法，利用等离子体中的活性粒子在常温下分解凝胶中的有机物和硝酸盐，比溶胶凝胶法制备的催化性能更优。

[0006] 一种等离子体辅助溶胶凝胶法制备高效氧化性催化剂的方法，利用等离子体中的活性粒子在常温下分解凝胶中的有机物和硝酸盐，制备得到活性组分为MnOx或MnCeOx的氧化性催化剂。

[0007] 作为优选，MnCeOx中，Mn、Ce的摩尔比为0.3～3:1。

[0008] 作为优选，所述的等离子体辅助溶胶凝胶法制备高效氧化性催化剂的方法，包括下述步骤：

[0009] (1)按Mn、Ce摩尔比计算得出硝酸铈、硝酸锰的量并称取，用去离子水溶解得混合液，称取络合剂和聚乙二醇，倒入之前的混合液，搅拌得到混合溶液；

[0010] (2)将混合溶液加热，并搅拌，直至溶液变为胶体；

[0011] (3)将干燥后的胶体放于研钵，充分研磨成40目以下的颗粒，待用；

[0012] (4)将样品进行等离子体处理制备得到催化剂。

[0013] 作为优选，步骤(1)中，络合剂、金属离子的摩尔比为1.1～1.5:1，聚乙二醇的重量为络合剂重量的5～15%。

[0014] 作为优选，所述络合剂为一水合柠檬酸。

[0015] 作为优选，步骤(2)中，加热温度为70～90℃。

[0016] 作为优选，步骤(4)中，所述等离子处理包括下述步骤：

[0017] (a)将样品填充于放电石英管内棒状电极与石英管壁之间，通入处理气体使其暴露于相应气氛中；石英管外部包裹铜片，作为接电源极，棒状电极接地；

[0018] (b)打开交流电源，使有效电压处于8～12kV之间，放电频率达为7～10MHz，利用介质阻挡放电的方法处理，持续10～180min。

[0019] 作为优选，所述处理气体为氧气、氧气与氮气的混合气、或氧气与氩气的混合气中的一种。

[0020] 作为优选，所述的等离子体辅助溶胶凝胶法制备高效氧化性催化剂的方法，包括下述步骤：

[0021] (1)将35.8g的50%硝酸锰溶液装入烧杯，用去离子水溶解，常温搅拌得到匀质溶液；将27.3g一水合柠檬酸和2.73g聚乙二醇，倒入之前的混合液，常温搅拌得到混合溶液；

[0022] (2)将装有混合溶液的烧杯，置于80℃的水浴中加热，并利用电磁搅拌器不间断搅拌，直至溶液变为胶体；

[0023] (3)将干燥后的胶体放于研钵，充分研磨成40目以下的颗粒，待用；

[0024] (4)将样品填充于放电石英管内棒状电极与石英管壁之间，通入含有21%氧气的模拟空气，石英管外部包裹铜片，作为接电源极，棒状电极接地；

[0025] (5)打开交流电源，使有效电压处于9kV，放电频率达为8.5MHz，利用介质阻挡放电的方法处理，持续90min。

[0026] 作为优选，所述的等离子体辅助溶胶凝胶法制备高效氧化性催化剂的方法，包括下述步骤：

[0027] (1)将26.9g的50%硝酸锰溶液和10.9g的六水合硝酸铈装入烧杯，用去离子水溶解，常温搅拌得到混合液，将27.3g一水合柠檬酸和2.73g聚乙二醇，倒入之前的混合液，常温搅拌得到混合溶液；

[0028] (2)将装有混合溶液的烧杯，置于80℃的水浴中加热，并利用电磁搅拌器不间断搅拌，直至溶液变为胶体；

[0029] (3)将干燥后的胶体放于研钵，充分研磨成40目以下的颗粒，待用；

[0030] (4)将样品填充于放电石英管内棒状电极与石英管壁之间，通入含有21%氧气的模拟空气，石英管外部包裹铜片，作为接电源极，棒状电极接地；

[0031] (5)打开交流电源，使有效电压处于9kV；使放电频率达为8.5MHz，利用介质阻挡放电的方法处理，持续90min。

[0032] 本发明催化剂用于选择性催化氧化烟气中氮氧化物的反应过程是：在50～450℃的反应温度下，采用$O_2$作为氧化剂，使用本发明催化剂将NO催化氧化成$NO_2$，反应式如下：

[0033] $2NO + O_2 \xrightleftharpoons{催化剂} 2NO_2$

[0034] 本发明与传统技术相比，具有的优势效果在于：

[0035] (1)对氮氧化物催化氧化具有较高的活性和选择性；

[0036] (2)具有较宽的温度适应窗口；

[0037] (3)制备工艺简单、成本较低，可广泛应用于烟气选择性催化氧化的脱硝催化剂制备过程。

## 附图说明

[0038] 图1是本发明对样品进行X射线光电子能谱测试的谱图；

[0039] 图2是本发明对样品进行X射线衍射的谱图。

## 具体实施方式

[0040] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步具体的说明，但本发明的实施方式不限于此。

[0041] 实施例1

[0042] 一种等离子体辅助溶胶凝胶法制备高效氧化性催化剂的方法，包括下述步骤：

[0043] (1)将35.8g的50%硝酸锰溶液装入烧杯，用去离子水溶解，常温搅拌得到匀质溶液；将27.3g一水合柠檬酸和2.73g聚乙二醇，倒入之前的混合液，常温搅拌得到混合溶液；

[0044] (2)将装有溶液的烧杯，置于80℃的水浴中加热，并利用电磁搅拌器不间断搅拌，直至溶液变为胶体；

[0045] (3)将胶体置于干燥箱中，于110℃干燥12小时，将干燥后的胶体样品放于研钵，充分研磨成40目以下的颗粒，待用等离子体处理；

[0046] (4)将样品填充于放电石英管内棒状电极与石英管壁之间，通入含有21%氧气的模拟空气；石英管外部包裹铜片，作为接电源极，棒状电极接地；

[0047] (5)打开交流电源，使有效电压处于9kV；使放电频率达为8.5MHz，利用介质阻挡放电的方法处理，持续90min。

[0048] 将制得的催化剂粉碎过筛，得到粒径为80目至60目之间的催化剂颗粒，取该催化剂颗粒0.2mg放入催化剂活性评价装置，活性评价在内径为8mm的固定床反应器中进行。设置模拟烟气组成为400ppmNO、5%$O_2$，$N_2$为平衡气，空速为360000$mL^{-1}g^{-1}h^{-1}$；利用testo烟气分析仪对下流烟气检测。测试结果表明，反应温度为275℃和325℃时，该MnOx催化剂的NO催化氧化率分别为59.4%和70.50%，相较于煅烧方法制备的MnOx在同一条件下的催化效率31.8%和44.4%，有显著的提高。

[0049] 实施例2

[0050] 取一定量实施例1催化剂粉末样品，通过对样品进行X射线光电子能谱测试，分析其O 1s的能谱，其谱图参照图1所示。测试仪器选用Thermo ESCALAB 250。由分析谱图1可知，峰1为晶格氧，峰2为表面不饱和氧物种，峰3为吸附氧和吸附水物种。峰2和峰3的面积大，说明该催化剂表面的活性氧物种多，有利于催化氧化反应。

[0051] 实施例3

[0052] 一种等离子体辅助溶胶凝胶法制备高效氧化性催化剂的方法，包括下述步骤：

[0053] (1)将26.9g的50%硝酸锰溶液和10.9g的六水合硝酸铈装入烧杯，用去离子水溶解，常温搅拌得到混合溶液；将27.3g一水合柠檬酸和2.73g聚乙二醇，倒入之前的混合液，常温搅拌得到混合溶液；

[0054] (2)将装有溶液的烧杯，置于80℃的水浴中加热，并利用电磁搅拌器不间断搅拌，直至溶液变为胶体；

[0055] (3)将胶体置于干燥箱中，于110℃干燥12小时，将干燥后的样品放于研钵，充分研磨成40目以下的颗粒，待用等离子体处理；

[0056] (4)将样品填充于放电石英管内棒状电极与石英管壁之间，通入含有21%氧气的模拟空气；石英管外部包裹铜片，作为接电源极，棒状电极接地；

[0057] (5)打开交流电源，使有效电压处于9kV；使放电频率达为8.5MHz，利用介质阻挡放电的方法处理，持续90min。

[0058] 利用实施例1中的活性评价装置和方法，测试结果表明，反应温度为300℃时，该MnCeOx催化剂的NO催化氧化率分别为81.2%，相较于煅烧方法制备的MnCeOx在同一条件下的催化效率59.4%，有显著的提高。

[0059] 实施例4

[0060] 将0.07g 实施例3催化剂粉末样品放入物理/化学吸附仪中进行BET测试。该测试由美国康塔公司生产的AUTOSORB-1-C物理/化学吸附仪进行。BET结果为该催化剂比表面积为101.5$m^2$/g，总孔容为0.228cc/g，平均孔直径为89.6Å。大大优于传统煅烧方法制备的MnCeOx催化剂的比表面积68.9$m^2$/g。

[0061] 实施例5

[0062] 取一定量实施例3催化剂粉末样品，通过对样品进行X射线衍射，分析其衍射图谱，获得材料的成分、材料内部原子分子的结构和形态。X射线衍射谱图参照图2所示，测试仪器选用帕纳科公司的X`Pert PRO。分析衍射图谱图2可知，本催化剂中氧化铈和氧化锰晶体的衍射峰均很弱，氧化铈在28.5°处的衍射峰移到29°处，证明Mn离子进入二氧化铈晶格，形成良好的固溶体结构。

[0063] 实施例6

[0064] 一种等离子体辅助溶胶凝胶法制备高效氧化性催化剂的方法，包括下述步骤：

[0065] (1)将17.9g的50%硝酸锰溶液和21.7g的六水合硝酸铈装入烧杯，用去离子水溶解，常温搅拌得到混合溶液；将27.3g一水合柠檬酸和2.73g聚乙二醇，倒入之前的混合液，常温搅拌得到混合溶液；

[0066] (2)将装有溶液的烧杯，置于80℃的水浴中加热，并利用电磁搅拌器不间断搅拌，直至溶液变为胶体；

[0067] (3)将胶体置于干燥箱中，于110℃干燥12小时，将干燥后的样品放于研钵，充分研磨成40目以下的颗粒，待用等离子体处理；

[0068] (4)将样品填充于放电石英管内棒状电极与石英管壁之间，通入含有21%氧气的模拟空气；石英管外部包裹铜片，作为接电源极，棒状电极接地；

[0069] (5)打开交流电源，使有效电压处于9kV；使放电频率达为8.5 MHz，利用介质阻挡放电的方法处理，持续90 min。

[0070] 利用实施例1中的活性评价装置和方法，测试结果表明，反应温度为300℃时，该MnCeOx催化剂的NO催化氧化率分别为70.8%。

[0071] 实施例7

[0072] 一种等离子体辅助溶胶凝胶法制备高效氧化性催化剂的方法，包括下述步骤：

[0073] (1)将26.9g的50%硝酸锰溶液和10.9g的六水合硝酸铈装入烧杯，用去离子水溶解，常温搅拌得到混合溶液；将27.3g一水合柠檬酸和2.73g聚乙二醇，倒入之前的混合液，常温搅拌得到混合溶液；

[0074] (2)将装有溶液的烧杯，置于80℃的水浴中加热，并利用电磁搅拌器不间断搅拌，直至溶液变为胶体；

[0075] (3)将胶体置于干燥箱中，于110℃干燥12小时，将干燥后的样品放于研钵，充分研磨成40目以下的颗粒，待用等离子体处理；

[0076] (4)将样品填充于放电石英管内棒状电极与石英管壁之间，通入含有10%氧气，90%氮气的混合气体；石英管外部包裹铜片，作为接电源极，棒状电极接地；

[0077] (5)打开交流电源，使有效电压处于9kV；使放电频率达为8.5MHz，利用介质阻挡放电的方法处理，持续90min。

[0078] 利用实施例1中的活性评价装置和方法，测试结果表明，反应温度为275℃时，该MnCeOx催化剂的NO催化氧化率分别为80.6%。

[0079] 实施例8

[0080] 一种等离子体辅助溶胶凝胶法制备高效氧化性催化剂的方法，包括下述步骤：

[0081] (1)将26.9g的50%硝酸锰溶液和10.9g的六水合硝酸铈装入烧杯，用去离子水溶解，常温搅拌得到混合溶液；将27.3g一水合柠檬酸和2.73g聚乙二醇，倒入之前的混合液，常温搅拌得到混合溶液；

[0082] (2)将装有溶液的烧杯，置于80℃的水浴中加热，并利用电磁搅拌器不间断搅拌，直至溶液变为胶体；

[0083] (3)将胶体置于干燥箱中，于110℃干燥12小时，将干燥后的样品放于研钵，充分研磨成40目以下的颗粒，待用等离子体处理；

[0084] (4)将样品填充于放电石英管内棒状电极与石英管壁之间，通入含有10%氧气，90%氩气的混合气体；石英管外部包裹铜片，作为接电源极，棒状电极接地；

[0085] (5)打开交流电源，使有效电压处于9kV；使放电频率达为8.5MHz，利用介质阻挡放电的方法处理，持续90min。

[0086] 利用实施例1中的活性评价装置和方法，测试结果表明，反应温度为325℃时，该MnCeOx催化剂的NO催化氧化率分别为77.3%。

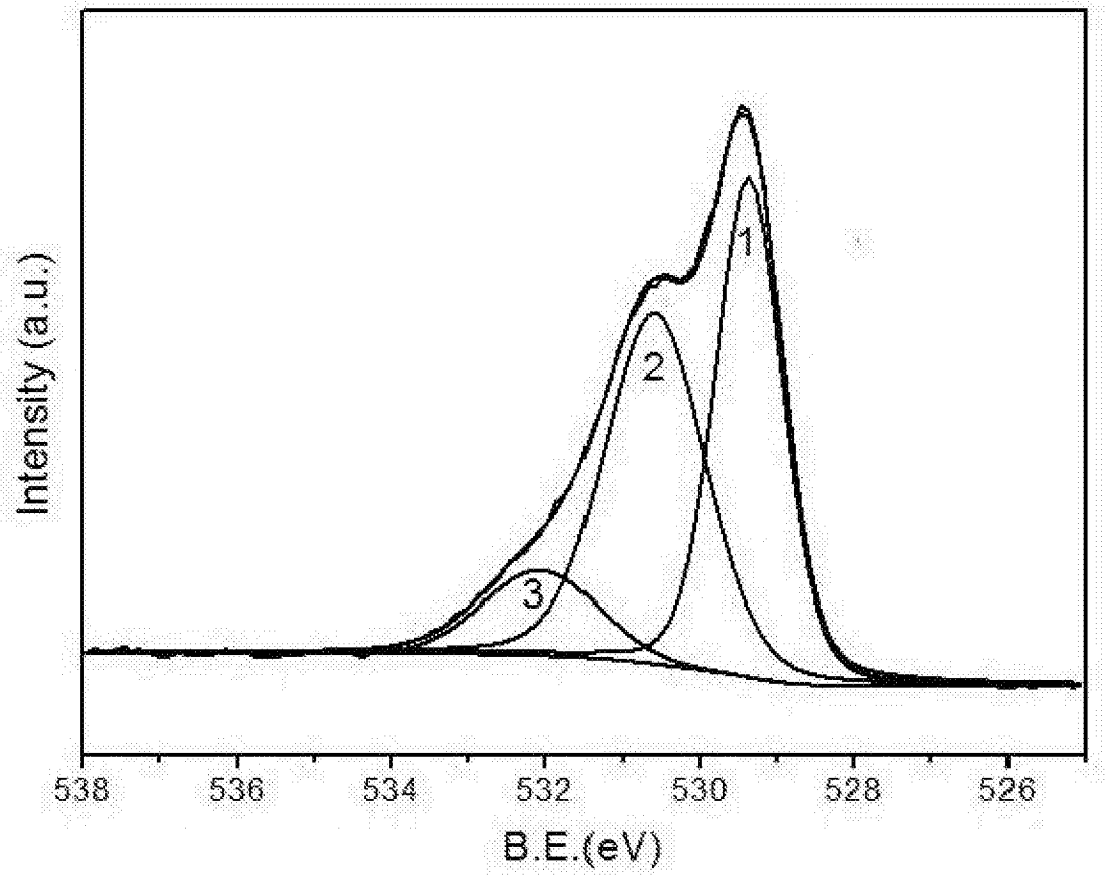



图1

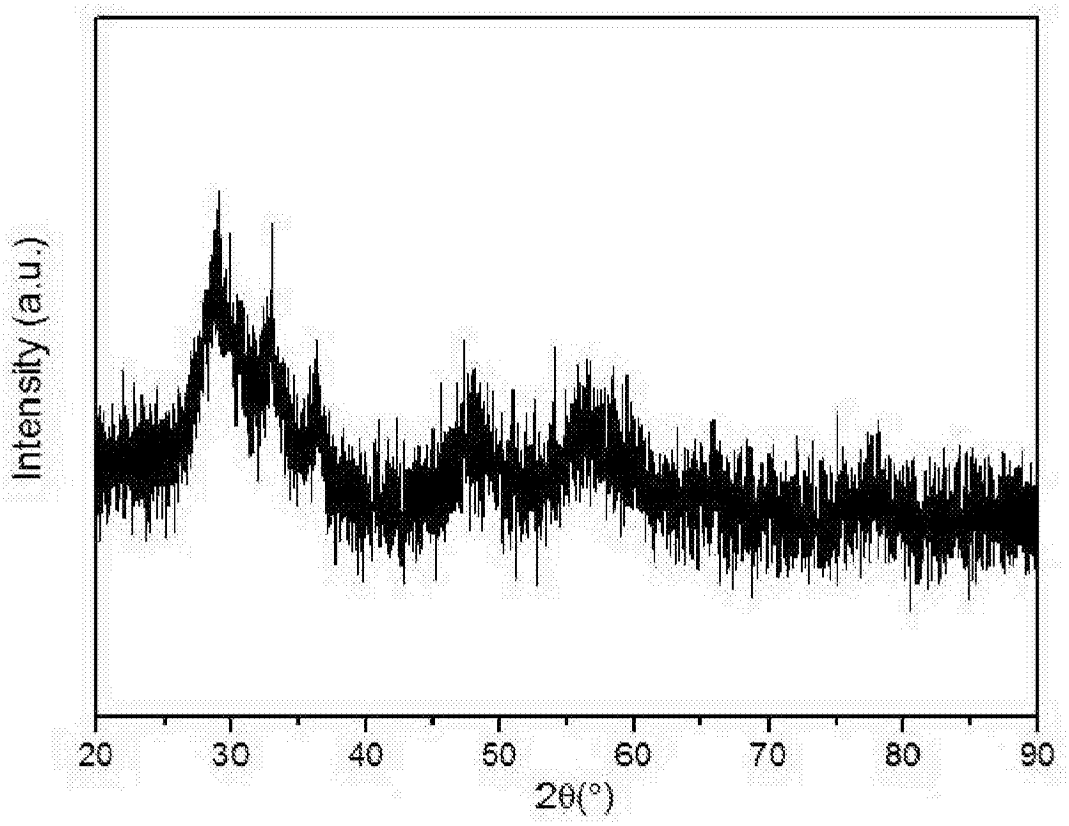



图2