



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102274733 B

(45) 授权公告日 2013.03.27

(21) 申请号 201010198213.1

究.《环境工程学报》.2009,第3卷(第5期),
第869-874页.

(22) 申请日 2010.06.11

审查员 张磊

(73) 专利权人 南京理工大学

地址 210094 江苏省南京市孝陵卫 200 号

(72) 发明人 钟秦 何川 李小海

(74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心

32203

代理人 张骏鸣

(51) Int. Cl.

B01J 23/889(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1736558 A, 2006.02.22, 说明书第2页第
4段至第5页最后一段.

CN 101530795 A, 2009.09.16, 说明书第2页
第3段至第4页第7段.

WO 2009/106877 A2, 2009.09.03, 全文.

陈霞等. CuCoO_x/TiO₂ 催化氧化 NO 性能研

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种用于催化氧化 NO 的催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于催化氧化 NO 的催化剂及其制备方法。催化剂以氧化锰和氧化铜为活性组分、以二氧化钛为载体。以属于 P 型半导体的氧化锰和氧化铜为活性组分,显著提高了催化剂在低温时的活性,同时也克服了催化剂因活性组分单一而容易受水蒸气和 SO₂ 影响的问题。催化剂成本低,制备工艺简单,环保无污染,且催化反应过程不需要其它外部条件的辅助,具有较强的工业应用价值,可应用于催化氧化-化学吸收法处理燃煤烟气中的 SO₂ 和 NO_x。

1. 一种用于催化氧化 NO 的催化剂,其特征在于以氧化锰和氧化铜为活性组分,以二氧化钛为载体,各组分的质量百分比为:锰 5.65 ~ 6.84,铜 3.16 ~ 4.35,钛 60,其余为氧;该催化剂是采用溶胶-凝胶法和浸渍法制备,具体步骤如下:

a、采用溶胶-凝胶法制备载体二氧化钛;

a-1 将一定量的乙酰丙酮 $C_5H_8O_2$ 加入一定量的钛酸四丁酯 $Ti(OC_4H_9)_4$ 中,然后加入乙醇,室温下搅拌 2 小时,得到溶胶;

a-2 将 a-1 得到的溶胶于 $60^\circ C$ 下水浴浓缩 4 ~ 8 小时后,再于 $80 \sim 160^\circ C$ 下干燥 4 ~ 8 小时,最后在空气中 $450 \sim 550^\circ C$ 下焙烧 2 ~ 4 小时,得到载体二氧化钛;

b、采用浸渍法负载活性组分;

b-1 首先采用以硝酸盐或醋酸盐作为活性组分锰和铜的前驱体配制浸渍液,称取一定量的醋酸锰和硝酸铜溶解于适量去离子水中;

b-2 随后称取一定量的载体二氧化钛,并按比例加入 b-1 所得浸渍液,于室温下浸渍 2 ~ 4 小时后,再于 $80 \sim 160^\circ C$ 下干燥 6 ~ 10 小时,最后在空气中 $250 \sim 350^\circ C$ 下焙烧 2 ~ 4 小时,冷却后研磨,压片,筛分,得到一定粒径范围的催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的用于催化氧化 NO 的催化剂,其特征在于锰和铜的摩尔比为: 1.5 ~ 2.5 : 1。

一种用于催化氧化 NO 的催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于催化氧化 NO 的催化剂及其制备方法。该催化剂可用于处理移动源或固定源排放的 NO_x, 属于大气污染控制技术领域。

背景技术

[0002] 随着我国火电行业的迅速发展, 燃煤产生的 SO₂ 和 NO_x 的排放量日益增多。通过多年来的努力, SO₂ 污染的势头逐步得到了遏制, 但 NO_x 一直未得到有效控制。因此, 在治理 SO₂ 污染的同时加强对 NO_x 的控制是当前大气污染治理迫切需要解决的问题之一。目前工业应用的 SO₂ 和 NO_x 的控制技术主要是“SCR+WFGD”组合。该工艺模式因其设备投资较大、运行费用较高等问题而逐渐不能满足发展的需要。烟气中 NO_x 的主要成分是 NO, NO 既难溶于水也不易被碱液所吸收, 若能将 NO 氧化成 NO₂, 则易被碱液吸收而脱除。催化氧化-化学吸收法首先将 NO 部分氧化成 NO₂, 然后用氨水在原有的脱硫吸收塔内将 SO₂ 和 NO_x 高效吸收, 转化为硫酸铵和硝酸铵的复合肥料。该方法投资和运行成本较低, 流程简单, 硫元素和氮元素可以得到资源化回收利用, 同时也便于对已有脱硫装置的锅炉进行改造。因此, 在催化氧化-化学吸收法中最关键的一步是催化氧化。

[0003] 国内外对催化氧化 NO 的催化剂的研究主要集中在分子筛、活性炭、贵金属、过渡金属氧化物等各种负载型催化剂。从已报道的催化剂来看, 贵金属 Pt 类催化剂和过渡金属氧化物催化剂 (Mn、Co、Cu、Cr 等) 的活性较高。考虑到我国贵金属资源缺乏, 价格较高, 所以应用前景不大。过渡金属氧化物催化剂因其制备方法简单, 原料便宜、来源广, 近年来成为催化氧化 NO 的研究热点。以低温下不易被硫酸盐化的锰氧化物为活性组分的催化剂受到更多的关注, 如中国专利 CN1736558A 公开了一种在微波辅助条件下催化氧化 NO_x 的催化剂的制备方法, 该催化剂采用氧化铝为载体、二氧化锰为活性组分。中国专利 CN101530795A 公开了在等离子体作用条件下催化氧化 NO 的催化剂的制备方法, 它是将醋酸锰和高锰酸钾混合研磨、洗涤、干燥后制得黑色锰氧化物颗粒。上述这两种方法均需要借助外部条件加速催化反应过程, 维护费用较高, 能源利用率低, 同时特殊催化反应器的设计也是一个难点。

[0004] 此外, 若能将催化氧化反应器置于锅炉静电除尘器之后, 利用烟气自身温度进行氧化, 这样既可减少飞灰等对催化剂的毒害作用, 避免催化剂中毒, 又可简化现有系统的布置或变更, 因此开发低温催化氧化 NO 的催化剂, 具有重要的工业应用意义。本发明正是介于此项意义上的研究。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种具有较强工业应用价值的催化氧化 NO 的催化剂及其制备方法。该催化剂在低温时具有较高的催化氧化 NO 的活性, 可应用于催化氧化-化学吸收法处理燃煤烟气中的 SO₂ 和 NO_x。并且催化剂的成本低, 制备工艺简单, 环保无污染, 催化过程不需要其它外部条件的辅助。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现,一种用于催化氧化 NO 的催化剂,其特征在于它是以氧化锰和氧化铜为活性组分,二氧化钛为载体的催化剂,催化剂中各组分的质量百分比为锰 (5.65 ~ 6.84),铜 (3.16 ~ 4.35),钛 (60),其余为氧。锰和铜的摩尔比为: 1.5 ~ 2.5 : 1。

[0007] 上述用于催化氧化 NO 的催化剂的制备方法,它是按照以下步骤进行:

[0008] 1 采用溶胶-凝胶法制备载体二氧化钛;

[0009] 1-1 将一定量的乙酰丙酮 ($C_6H_8O_2$) 加入一定量的钛酸四丁酯 ($Ti(OC_4H_9)_4$) 中,然后加入乙醇,室温下搅拌 2 小时,得到溶胶;

[0010] 1-2 将 1-1 得到的溶胶于 60°C 下水浴浓缩 4 ~ 8 小时后,再于 80 ~ 160°C 下干燥 4 ~ 8 小时,最后在空气中 450 ~ 550°C 下焙烧 2 ~ 4 小时,得到载体二氧化钛;

[0011] 2 采用浸渍法负载活性组分;

[0012] 2-1 首先采用以硝酸盐或醋酸盐作为活性组分锰和铜的前驱体配制浸渍液,称取一定量的醋酸锰和硝酸铜溶解于适量去离子水中;

[0013] 2-2 随后称取一定量的载体二氧化钛,并按比例加入 2-1 所得浸渍液,于室温下浸渍 2 ~ 4 小时后,再于 80 ~ 160°C 下干燥 6 ~ 10 小时,最后在空气中 250 ~ 350°C 下焙烧 2 ~ 4 小时,冷却后研磨,压片,筛分,得到一定粒径范围的催化剂。

[0014] 本发明中,催化剂选择氧化锰和氧化铜为活性组分,它们属于 P 型半导体氧化物,接受电子速率快,表面吸附氧浓度较高; Cu^{2+} 可能取代晶格中的 Mn^{2+} ,降低了费米能级,可促进 P 型半导体的导电,加快了反应物的吸附,加速催化氧化反应的进行。从而使该催化剂在低温时具有较好的氧化效果。

[0015] 本发明与现有技术相比其显著优点是:(1) 本发明提供的催化剂在低温时具有较高的催化氧化 NO 的活性 (200°C 时,NO 的转化率达到 50%;250°C 时,NO 的转化率达到 75%),可以利用烟气自身温度进行氧化,更适用于工业应用;(2) 催化剂的成本低,制备工艺简单,环保无污染,且催化过程不需要其它外部条件的辅助,采用双活性组分克服了催化剂因活性组分单一而容易受水蒸气和 SO_2 影响的问题,具有较强的工业应用价值,可广泛应用于催化氧化-化学吸收法处理燃煤烟气中的 SO_2 和 NO_x 。

[0016] 本发明的具体结构由以下实施例给出。

具体实施方式

[0017] 下面通过实例,对本发明做进一步详细叙述。

[0018] 实施例一:

[0019] 根据本发明制作的用于催化氧化 NO 的催化剂,其中各组分的质量百分含量为:锰 (5.65),铜 (4.35),钛 (60),其余为氧。锰和铜的摩尔比为 1.5 : 1。具体步骤如下:

[0020] 1 采用溶胶-凝胶法制备载体二氧化钛:将 0.128mol 的乙酰丙酮 ($C_6H_8O_2$) 加入 0.064mol 的钛酸四丁酯 ($Ti(OC_4H_9)_4$) 中,然后加入乙醇,室温下搅拌 2 小时,得到溶胶。将溶胶于 60°C 下水浴浓缩 6 小时后,再于 120°C 下干燥 6 小时,最后在空气中于 500°C 下焙烧 3 小时,得到载体二氧化钛;

[0021] 2 采用浸渍法负载活性组分:将一定量的醋酸锰和硝酸铜溶解于适量去离子水中配制成浸渍液,随后称取一定量的载体二氧化钛,按上述比例加入浸渍液,于室温下浸渍 2

小时后,再于 120℃下干燥 8 小时,最后在空气中 300℃下焙烧 3 小时,冷却后研磨,压片,筛分,选择粒径范围 0.25 ~ 0.45mm 的催化剂备用。

[0022] 实施例二:

[0023] 根据本发明制作的用于催化氧化 NO 的催化剂,其中各组分的质量百分含量为:锰(5.65),铜(4.35),钛(60),其余为氧。锰和铜的摩尔比为 1.5 : 1。具体制备步骤与实施例 1 相同。不同之处在于采用溶胶-凝胶法制备载体二氧化钛时,将溶胶于 60℃下水浴浓缩 6 小时后,再于 100℃下干燥 6 小时,最后在空气中 500℃下焙烧 3 小时,得到载体二氧化钛;采用浸渍法负载活性组分时,于室温下浸渍 3 小时后,再于 100℃干燥 6 小时,最后在空气中 250℃焙烧 4 小时。得到催化剂。

[0024] 实施例三:

[0025] 根据本发明制作的用于催化氧化 NO 的催化剂,其中各组分的质量百分含量为:锰(6.34),铜(3.66),钛(60),其余为氧。锰和铜的摩尔比为 2 : 1。具体制备步骤与实施例 1 相同。不同之处在于采用溶胶-凝胶法制备载体二氧化钛时,将溶胶于 60℃下水浴浓缩 8 小时后,再于 100℃下干燥 8 小时,最后在空气中 450℃下焙烧 4 小时,得到载体二氧化钛;采用浸渍法负载活性组分时,室温下浸渍 4 小时后,再于 100℃干燥 10 小时,最后在空气中 350℃下焙烧 2 小时。得到催化剂。

[0026] 实施例四:

[0027] 根据本发明制作的用于催化氧化 NO 的催化剂,其中各组分的质量百分含量为:锰(6.34),铜(3.66),钛(60),其余为氧。锰和铜的摩尔比为 2 : 1。具体制备步骤与实施例 1 相同。不同之处在于采用溶胶-凝胶法制备载体二氧化钛时,将溶胶 60℃下水浴浓缩 4 小时后,再于 80℃下干燥 8 小时,最后在空气中 500℃下焙烧 3 小时。得到载体二氧化钛;采用浸渍法负载活性组分时,室温下浸渍 3 小时后,再于 80℃干燥 10 小时,最后在空气中 300℃下焙烧 3 小时。得到催化剂。

[0028] 实施例五:

[0029] 根据本发明制作的用于催化氧化 NO 的催化剂,其中各组分的质量百分含量为:锰(6.84),铜(3.16),钛(60),其余为氧。锰和铜的摩尔比为 2.5 : 1。具体制备步骤与实施例 1 相同。不同之处在于采用溶胶-凝胶法制备载体二氧化钛时,将溶胶 60℃下水浴浓缩 4 小时后,再于 150℃下干燥 4 小时,最后在空气中 550℃下焙烧 2 小时。得到载体二氧化钛;采用浸渍法负载活性组分时,室温下浸渍 2 小时后,再于 160℃干燥 6 小时,最后在空气中 250℃下焙烧 4 小时。得到催化剂。

[0030] 实施例六:

[0031] 根据本发明制作的用于催化氧化 NO 的催化剂,其中各组分的质量百分含量为:锰(6.84),铜(3.16),钛(60),其余为氧。锰和铜的摩尔比为 2.5 : 1。具体制备步骤与实施例 1 相同。不同之处在于采用溶胶-凝胶法制备载体二氧化钛时,将溶胶 60℃下水浴浓缩 8 小时后,再于 160℃下干燥 4 小时,最后在空气中 450℃下焙烧 4 小时。得到载体二氧化钛;采用浸渍法负载活性组分时,室温下浸渍 3 小时后,再于 160℃干燥 8 小时,最后在空气中 300℃下焙烧 3 小时。得到催化剂。

[0032] 对以上实施例中所得催化剂测试其催化氧化 NO 的效果。在实验室固定床多相催化反应装置上测试不同反应温度条件下催化剂的活性。实验条件:NO 浓度 300ppm, O₂ 体积

分数 10%，N₂ 平衡，体积空速 GHSV = 41000h⁻¹。200℃时，NO 的转化率达到 50%，250℃时，NO 的转化率达到 75%。催化剂在低温时有较好的活性，且当水蒸气和 SO₂ 存在时，NO 的转化率不受影响。