



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102068994 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 25

(21) 申请号 201010587297. 8

(22) 申请日 2010. 12. 14

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650000 云南省昆明市五华区学府路  
253 号

(72) 发明人 唐晓龙 叶智青 易红宏 余琼粉  
杨丽萍 李凯

(74) 专利代理机构 昆明正原专利代理有限责任  
公司 53100

代理人 徐玲菊

(51) Int. Cl.

*B01J 23/889* (2006. 01)

*B01J 37/03* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

### (54) 发明名称

一种催化剂及其制备方法

### (57) 摘要

本发明提供一种催化剂及其制备方法,所述催化剂由下列质量比的组分组成:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:20~60%、MnO<sub>2</sub>:20~60%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:9.7~30%、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:6~30%。通过将聚乙二醇水溶液在一定温度下添加到二价锰盐水溶液中,再加入高锰酸钾和三价铁盐水溶液,搅拌得沉淀,过滤得到的固体物为催化剂的前躯体,干燥后再焙烧,将焙烧得到的固体物粉碎制备成颗粒,即得催化剂。本发明所得催化剂在反应温度为 100℃时尾气中 NO 转化为 NO<sub>2</sub>的转化率可达到 91%;所得催化剂具有较大的比表面积和孔容积,催化氧化效率高;该催化剂具有低温催化活性,能用于有氧废气低温排放源的 NO 的脱除,无需高温,无需添加氧化剂,节约能源,降低消耗与成本。

1. 一种催化剂,其特征在于由下列质量比的组分组成:

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	20 ~60%、
$\text{MnO}_2$	20 ~60%、
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	9.7 ~30%、
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	6 ~30%。

2. 一种如权利要求 1 所述催化剂的制备方法,其特征在于经过下列步骤:

A. 将二价锰盐溶于水中制成浓度为 0.038 ~ 0.14g/ml 的二价锰盐水溶液;将聚乙二醇溶于水,制成浓度为 0.016 ~ 0.107g/ml 的聚乙二醇水溶液;将高锰酸钾和三价铁盐溶于水制成混合溶液,其中高锰酸钾的浓度为 0.04 ~ 0.12g/ml,三价铁盐的浓度为 0.1 ~ 0.4g/ml;

B. 将步骤 A 的各溶液分别置于 30 ~ 80°C 下,以 60 ~ 100 转 / 分钟的速度均匀搅拌;

C. 在 30 ~ 80°C 下,将经步骤 B 搅拌均匀的聚乙二醇水溶液添加到二价锰盐水溶液中,以 60 ~ 100 转 / 分钟的速度均匀搅拌后,再向其中加入高锰酸钾和三价铁盐的混合溶液,使混合液中的高锰酸钾和二价锰离子之和与铁离子的摩尔比为 1.42:1 ~ 1:1,高锰酸钾与二价锰离子的摩尔比例为 4:1 ~ 0.86:1,聚乙二醇的摩尔比是锰离子摩尔比与铁离子摩尔比总和的 0.21% ~ 4%;再持续搅拌 2 ~ 6h,得到混合液;

D. 用水将步骤 C 的混合液过滤洗涤至 pH 值为 5 ~ 7,过滤得到的固体物为催化剂的前躯体;

E. 将步骤 D 的催化剂前躯体置于 80 ~ 120°C 下干燥 12 ~ 15h 得固体物,之后将干燥得到的固体物置于 200 ~ 600°C 下焙烧 2 ~ 6h;

F. 将步骤 E 焙烧得到的固体物粉碎成 40 ~ 60 目的颗粒,得到锰铁基纳米氧化物催化剂,该催化剂的质量组分为:

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	20 ~60%、
$\text{MnO}_2$	20 ~60%、
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	9.7 ~30%、
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	6 ~30%。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于:所述步骤中的水为蒸馏水。

4. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于:所述二价锰盐为乙酸锰、硫酸锰或硝酸锰。

5. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于:所述三价铁盐为硝酸铁或乙酸铁。

## 一种催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化剂及其制备方法,属于大气污染净化技术领域。

### 背景技术

[0002] 氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 是主要的大气污染物之一,主要导致光化学烟雾、酸雨和温室效应的环境危害。现在全球的  $\text{NO}_x$  排放量已达 35 ~ 58 Mt/a,其中 95% 以上来自化石燃料的燃烧过程。 $\text{NO}$  排放量占燃烧烟气中  $\text{NO}_x$  排放总量的 90% ~ 95%。目前,国际上多采用氨选择性催化还原法对固定源废气中的  $\text{NO}$  进行净化处理;对于硝酸厂的工业废气,常规的方法是液体吸收,但此法只适合于  $\text{NO}_2$  含量高的废气。对于  $\text{NO}$  含量高的工业废气,通常需要采用氧化-吸收法:由于  $\text{NO}$  难溶于水和碱液,而且无论用液体还是固体吸收剂都不易吸收,所以要先将  $\text{NO}$  氧化成溶解度高的  $\text{NO}_2$ ,再用液体或固体吸收剂吸收。该法既实现了废气脱硝净化,也实现了  $\text{NO}$  的回收利用。目前第二步的吸收技术已经成熟,而第一步把  $\text{NO}$  氧化为  $\text{NO}_2$  的氧化技术则是关键,也是难点。

[0003] 中国专利 CN200710065784.6 中公开了一种以氧气为氧化剂把  $\text{NO}$  催化氧化为  $\text{NO}_2$  的催化剂,该催化剂的主要原料为乙酸锰、聚乙二醇和高锰酸钾,主要活性组分为无定形的锰基纳米型氧化物催化剂,其主要考察了聚乙二醇的百分比、醋酸锰的百分比、高锰酸钾的百分比、搅拌水浴温度和干燥温度对催化氧化效率的影响,研究结果显示当催化反应温度为 200℃ 即可获得约 70% 的催化转化效率,当温度升至 400℃ 时,尾气中  $\text{NO}_2/(\text{NO}+\text{NO}_2)$  的比值可高达 92%。

### 发明内容

[0004] 为解决催化效率低、低温下  $\text{NO}$  难以氧化为  $\text{NO}_2$  等问题,本发明在专利 CN200710065784.6 的基础上,提供一种催化剂,以进一步提高催化剂体系的低温活性 (<150℃),以将其用于燃煤电厂脱硫除尘之后的烟气过程中。

[0005] 本发明的另一目的在于提供一种所述催化剂的制备方法。

[0006] 本发明提供这样一种催化剂,由下列质量组分组成:

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	20 ~ 60%、
$\text{MnO}_2$	20 ~ 60%、
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	9.7 ~ 30%、
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	6 ~ 30%。

[0007] 本发明的第二个目的通过下列技术方案完成:一种催化剂的制备方法,其特征在于经过下列步骤:

A. 将二价锰盐溶于水中制成浓度为 0.038 ~ 0.14g/ml 的二价锰盐水溶液;将聚乙二醇溶于水中,制成浓度为 0.016 ~ 0.107g/ml 的聚乙二醇水溶液;将高锰酸钾和三价铁盐溶于水中制成混合溶液,其中高锰酸钾的浓度为 0.04 ~ 0.12g/ml,三价铁盐的浓度为 0.1 ~ 0.4g/ml;

B. 将步骤 A 的各溶液分别置于 30 ~ 80℃ 下, 以 60 ~ 100 转 / 分钟的速度均匀搅拌 ;

C. 在 30 ~ 80℃ 下, 将经步骤 B 搅拌均匀的聚乙二醇水溶液添加到二价锰盐水溶液中, 以 60 ~ 100 转 / 分钟的速度均匀搅拌后, 再向其中加入高锰酸钾和三价铁盐的混合溶液, 使混合液中的高锰酸钾和二价锰盐中的锰离子之和与铁离子的摩尔比为 1.42:1 ~ 1:1, 高锰酸钾与二价锰盐的摩尔比例为 4:1 ~ 0.86:1, 聚乙二醇的摩尔比是锰离子摩尔比与铁离子摩尔比总和的 0.21% ~ 4%; 再持续搅拌 2 ~ 6h, 得到混合液 ;

D. 用水将步骤 C 的混合液过滤洗涤直到 pH 值为 5 ~ 7, 过滤得到的固体物为催化剂的前躯体 ;

E. 将步骤 D 的催化剂前躯体置于 80 ~ 120℃ 下干燥 12 ~ 15h 得固体物, 之后将干燥得到的固体物置于 200 ~ 600℃ 下焙烧 2 ~ 6h ;

F. 将步骤 E 焙烧得到的固体物粉碎成 40 ~ 60 目的颗粒, 得到锰铁基纳米氧化物催化剂, 该催化剂的质量组分为 :

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	20 ~ 60%、
$\text{MnO}_2$	20 ~ 60%、
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	9.7 ~ 30%、
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	6 ~ 30%。

[0008] 所述步骤 A 和步骤 D 中水为蒸馏水。

[0009] 所述二价锰盐为乙酸锰、硫酸锰或硝酸锰。

[0010] 所述三价铁盐为硝酸铁或乙酸铁。

[0011] 使用本发明的催化剂进行氧化 NO 的过程中, 将含有一定比例 NO 的实验气体通入放置有本发明所得催化剂的固定床层中, 废气在催化剂的表面及内孔内吸附活化, 与废气中的氧气发生反应, NO 氧化为  $\text{NO}_2$  实现低温氧化, 再进入吸收净化装置实现废气脱硝。

[0012] 本发明制备的催化剂与现有技术相比降低了氧化温度、提高了氧化效率 ; 本发明主要考察锰元素与三价铁元素的摩尔比例、高锰酸钾与二价锰盐的摩尔比例、聚乙二醇占锰元素与三价铁元素之和的摩尔百分比例、搅拌水浴温度、干燥温度、焙烧温度、过渡金属盐前躯体、搅拌速度和时间、pH 值对催化剂催化氧化效率的影响。研究结果表明催化反应温度为 100℃ 时尾气中 NO 转化为  $\text{NO}_2$  的转化率可达到 91%。可见, 本发明所得催化剂能提高催化氧化效率和降低催化氧化反应温度, 与现有技术相比, 采用本发明所得催化剂氧化 NO, 具有以下优点和效果 :

(1) 采用化学方法制备, 所得催化剂具有较大的比表面积和孔容积, 且催化剂的单位体积密度大, 含有多种氧化态, 颗粒没有形成结晶体, 颗粒呈无定形结构。废气在催化剂表面及内孔吸附活化, 与废气中的氧气发生反应, 因此接触面积大, 催化氧化效率高。

[0013] (2) 该催化剂具有低温催化活性, 能用于有氧废气低温排放源的 NO 的脱除, 无需高温, 无需添加氧化剂, 节约能源, 降低消耗与成本。

[0014] (3) 此催化剂相比贵金属催化剂成本低, 相比分子筛催化剂的相对用量小。

[0015] (4) 催化反应温度为 100℃ 时尾气中 NO 转化为  $\text{NO}_2$  的转化率可达到 91%。

## 具体实施方式

[0016] 下面结合实施例对本发明做进一步描述。

[0017] A. 将 3.1g 的乙酸锰溶于 80ml 的蒸馏水中, 制得浓度为 0.038g/ml 的乙酸锰水溶液; 将 1.27g 的聚乙二醇溶于 30ml 的蒸馏水中, 制得浓度为 0.042g/ml 的聚乙二醇水溶液; 将 8g 高锰酸钾和 25.6g 硝酸铁共同溶于 100ml 的蒸馏水中制成混合溶液, 其中高锰酸钾的浓度为 0.08g/ml, 硝酸铁的浓度为 0.256g/ml;

B. 将步骤 A 的各溶液分别置于 80°C 下, 以 100 转 / 分钟的速度均匀搅拌;

C. 在 80°C 下, 将经步骤 B 搅拌均匀的聚乙二醇水溶液添加到乙酸锰水溶液中, 以 100 转 / 分钟的速度均匀搅拌后, 再向其中加入高锰酸钾和硝酸铁的混合溶液, 使混合液中的高锰酸钾和乙酸锰中的锰离子之和与铁离子的摩尔比为 1:1, 高锰酸钾与乙酸锰的摩尔比例为 4:1, 聚乙二醇的摩尔比是锰离子摩尔比与铁离子摩尔比总和的 1%; 再持续搅拌 4h, 得到混合液;

D. 用蒸馏水将步骤 C 的混合液过滤洗涤直到 pH 值为 6, 过滤得到的固体物为催化剂的前躯体;

E. 将步骤 D 的催化剂前躯体置于 100°C 下干燥 14h 得固体物, 之后将干燥得到的固体物置于 400°C 下焙烧 4h;

F. 将步骤 E 焙烧得到的固体物粉碎成 40 目的颗粒, 得到锰铁基纳米氧化物催化剂, 该催化剂的质量组分为:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50%、
MnO <sub>2</sub>	32%、
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12%、
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6%。

[0018] 该催化剂氧化 NO 的反应条件: 催化剂 0.4g, 反应器入口气体成分 (体积比): NO 为 0.05%、O<sub>2</sub> 为 3%、N<sub>2</sub> 气为载气, 气体总流量 200cm<sup>3</sup>/min, 空速为 45000h<sup>-1</sup>。催化氧化效果:

反应温度	出口 NO <sub>2</sub> / (NO+NO <sub>2</sub> )	反应温度	出口 NO <sub>2</sub> / (NO+NO <sub>2</sub> )
50°C	31.1%	175°C	54%
100°C	91.8%	200°C	38.8%
125°C	82.2%	250°C	27.3%
150°C	64.8%		

实施

## 例 2

A. 将 11g 的硫酸锰溶于 80ml 的蒸馏水中, 制得浓度为 0.14g/ml 的硫酸锰水溶液; 将 0.5g 的聚乙二醇溶于 30ml 的蒸馏水中, 制得浓度为 0.016g/ml 的聚乙二醇水溶液; 将 12g 高锰酸钾和 40g 硝酸铁共同溶于 100ml 的蒸馏水中制成混合溶液, 其中高锰酸钾的浓度为 0.12g/ml, 硝酸铁的浓度为 0.4g/ml;

B. 将步骤 A 的各溶液分别置于 30°C 下, 以 80 转 / 分钟的速度均匀搅拌;

C. 在 30°C 下, 将经步骤 B 搅拌均匀的聚乙二醇水溶液添加到硫酸锰水溶液中, 以 80 转 / 分钟的速度均匀搅拌后, 再向其中加入高锰酸钾和硝酸铁的混合溶液, 使混合液中的高锰酸钾和硫酸锰中的锰离子之和与铁离子的摩尔比为 1.42:1, 高锰酸钾与硫酸锰的摩尔比例为 0.86:1, 聚乙二醇的摩尔比是锰离子摩尔比与铁离子摩尔比总和的 0.21%; 再持续搅拌

6h,得到混合液;

D. 用蒸馏水将步骤C的混合液过滤洗涤直到pH值为7,过滤得到的固体物为催化剂的前躯体;

E. 将步骤D的催化剂前躯体置于120°C下干燥12h得固体物,之后将干燥得到的固体物置于600°C下焙烧2h;

F. 将步骤E焙烧得到的固体物粉碎成60目的颗粒,得到锰铁基纳米氧化物催化剂,该催化剂的质量组分为:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.2%、
MnO <sub>2</sub>	40%、
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18%、
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12%。

[0019] 该催化剂氧化NO的反应条件:催化剂0.4g,反应器入口气体成分(体积比):NO为0.05%、O<sub>2</sub>为3%、N<sub>2</sub>气为载气,气体总流量200cm<sup>3</sup>/min,空速为45000h<sup>-1</sup>。催化氧化效果:

反应温度, 出口 NO <sub>x</sub> (NO+NO <sub>2</sub> )	反应温度, 出口 NO <sub>x</sub> (NO+NO <sub>2</sub> )
50°C 38.6%	175°C 68.3%
100°C 63.2%	200°C 59.1%
125°C 87.3%	250°C 42%
150°C 90.5%	

实施

### 例3

A. 将6g的硝酸锰溶于80ml的蒸馏水中,制得浓度为0.075g/ml的硝酸锰水溶液;将3.2g的聚乙二醇溶于30ml的蒸馏水中,制得浓度为0.107g/ml的聚乙二醇水溶液;将4g高锰酸钾和10g乙酸铁共同溶于100ml的蒸馏水中制成混合溶液,其中高锰酸钾的浓度为0.04g/ml,乙酸铁的浓度为0.1g/ml;

B. 将步骤A的各溶液分别置于50°C下,以60转/分钟的速度均匀搅拌;

C. 在50°C下,将经步骤B搅拌均匀的聚乙二醇水溶液添加到硝酸锰水溶液中,以60转/分钟的速度均匀搅拌后,再向其中加入高锰酸钾和硝酸铁的混合溶液,使混合液中的高锰酸钾和硝酸锰中的锰离子之和与铁离子的摩尔比为1.13:1,高锰酸钾与硝酸锰的摩尔比例为1.5:1,聚乙二醇的摩尔比是锰离子摩尔比与铁离子摩尔比总和的4%;再持续搅拌2h,得到混合液;

D. 用蒸馏水将步骤C的混合液过滤洗涤直到pH值为5,过滤得到的固体物为催化剂的前躯体;

E. 将步骤D的催化剂前躯体置于80°C下干燥15h得固体物,之后将干燥得到的固体物置于200°C下焙烧6h;

F. 将步骤E焙烧得到的固体物粉碎成50目的颗粒,得到锰铁基纳米氧化物催化剂,该催化剂的质量组分为:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.2%、
MnO <sub>2</sub>	48.6%、

Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.7 %、

Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 8.5%。

[0020] 该催化剂氧化 NO 的反应条件：催化剂 0.4g，反应器入口气体成分（体积比）：NO 为 0.05%、O<sub>2</sub> 为 3%、N<sub>2</sub> 气为载气，气体总流量 200cm<sup>3</sup>/min，空速为 45000h<sup>-1</sup>。催化氧化效果：

反应温度，出口 NO <sub>2</sub> / (NO+NO <sub>2</sub> )		反应温度，出口 NO <sub>2</sub> / (NO+NO <sub>2</sub> )	
50℃	24.2%	175℃	87.7%
100℃	45.7%	200℃	73.4%
125℃	61.8%	250℃	55.8%
150℃	82.4%		