



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105772075 B

(45)授权公告日 2019.01.18

(21)申请号 201610287371.1

*B01D 53/86*(2006.01)

(22)申请日 2016.04.30

*B01D 53/90*(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 叶金胜

申请公布号 CN 105772075 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(73)专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路  
381号

(72)发明人 黄碧纯 喻成龙

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限

公司 44102

代理人 何淑珍

(51)Int.Cl.

*B01J 29/85*(2006.01)

*B01D 53/56*(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂  
及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明公开了一种 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂及其制备方法与应用。本发明以SAPO-34分子筛为载体, $MnO_x$ 为活性组分,通过溶剂分散法将Mn负载到SAPO-34分子筛上,再经过焙烧制备出 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂,所述 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂中, $MnO_x$ 与SAPO-34的质量百分比为5%~25%。本发明的催化剂是以具有较大比表面积的SAPO-34分子筛为载体,极大的提高了活性组分 $MnO_x$ 颗粒的分散性,使其获得了较好的低温SCR烟气脱硝活性。

1. 一种 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,该制备方法以SAPO-34分子筛为载体,通过溶剂分散法将Mn负载到SAPO-34分子筛上,再经过焙烧制备出 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂,所述 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂中, $MnO_x$ 与SAPO-34的质量百分比为5%~25%;具体包括包括以下步骤:

(1) 锰源的溶解:称取有机锰源充分溶解于丙酮中,并充分搅拌;所述有机锰源为乙酰丙酮锰II,所述乙酰丙酮锰II的纯度大于99%,用量为0.6905~3.4525 g;

(2) 载体的分散:称取SAPO-34分子筛加入到步骤(1)所得溶液中,并加入分散剂丙酮,充分搅拌后,将溶液置于超声反应器中进行超声处理;

(3) 干胶的形成:将步骤(2)所得溶液继续在室温下搅拌直到形成暗黄色干胶状固体;

(4) 焙烧:将步骤(3)所得干胶状固体干燥后获得的粉末置于管式炉中焙烧,所述焙烧是在空气气氛中以 $0.5\sim 1.5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $300\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧4~6 h;冷却到室温后制得 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂。

2. 根据权利要求1所述的一种 $MnO_x$  /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述丙酮的用量为60mL,搅拌时间为1h。

3. 根据权利要求1所述的一种 $MnO_x$  /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述丙酮的用量为60~120mL;所述搅拌的时间为1 h;所述超声的时间为40~80 min。

4. 根据权利要求1所述的一种 $MnO_x$  /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述有机锰源中的Mn与SAPO-34分子筛的质量百分比为5~25 %。

5. 根据权利要求1所述的一种 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(4)所述干燥的温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,干燥的时间为12 h。

6. 由权利要求1~5任一项所述的制备方法制备得到的一种 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂。

7. 权利要求6所述的一种 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂应用于低温SCR烟气脱硝系统中。

## 一种 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于环境保护与环境催化领域,具体涉及一种 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 氮氧化物( $NO_x$ )是造成酸雨、光化学烟雾、臭氧层破坏的主要大气污染物之一,对人体健康和生态环境产生严重的危害,如何有效控制和减少 $NO_x$ 的排放受到了各国研究者的关注。据统计,2014年中国氮氧化物排放量的70.9%来自于电力、热力生产和供应业等工业源氮氧化物的排放,其中火电厂氮氧化物排放量占工业企业氮氧化物排放总量的62.1%,是我国氮氧化物的排放大户。因此,控制工业源特别是电力行业氮氧化物的排放是中国大气污染防治的关键。

[0003] 在众多氮氧化物污染控制技术中,选择性催化还原(SCR)技术是应用最广泛、技术最成熟的治理工业源 $NO_x$ 的方法。而SCR技术去除 $NO_x$ 的核心是催化剂的性能好坏,目前商用钒钛催化剂( $V_2O_5/TiO_2$ )在中温段(300~450℃)催化性能优越,该温度段是将脱硝装置布设在脱硫除尘装置之前,因此催化剂在高 $SO_2$ 和高灰量的环境中易失活。如将脱硝装置放到脱硫除尘装置之后就可以减轻 $SO_2$ 和灰尘的影响,但此时烟气温度会下降到200℃以下,为了避免中温催化剂需要再加热烟气浪费能耗,开发低温、高效非钒脱硝催化剂对解决这一问题具有非常重要的意义。

[0004] 具有规则而均匀孔道结构的分子筛催化剂,因其较高的催化活性和较宽的活性温度范围而在SCR技术中倍受关注,其中SAPO-34是磷酸硅铝系列分子筛中的一种,具有CHA型拓扑结构,属于微孔型分子筛。近年来,由于SAPO-34分子筛具有合适的酸性酸量以及其规整的孔道结构,作为载体时能够使活性组分较好地分散在其表面,其在催化领域具有广泛的应用。部分学者也研究了SAPO-34分子筛在SCR中的应用, $Fe$ /SAPO-34以及 $Cu$ -SAPO-34分别在SCR中都表现出优异的活性。所以,将其应用于 $NH_3$ -SCR中,作为催化剂的载体,其酸性以及结构特点对SCR反应的影响具有广阔的研究前景。

### 发明内容

[0005] 为了克服现有技术的不足,本发明提供了一种 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂及其制备方法与应用。

[0006] 本发明通过以下技术方案实现。

[0007] 一种 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂的制备方法,该制备方法以SAPO-34分子筛为载体,通过溶剂分散法将Mn负载到SAPO-34分子筛上,再经过焙烧制备出 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂,所述 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂中, $MnO_x$ 与SAPO-34的质量百分比为5%~25%。

[0008] 进一步地,该制备方法包括以下步骤:

- [0009] (1) 锰源的溶解:称取有机锰源充分溶解于丙酮中,并充分搅拌;
- [0010] (2) 载体的分散:称取SAPO-34分子筛加入到步骤(1)所得溶液中,并加入分散剂丙酮,充分搅拌后,将溶液置于超声反应器中进行超声处理;
- [0011] (3) 干胶的形成:将步骤(2)所得溶液继续在室温下搅拌直到形成暗黄色干胶状固体;
- [0012] (4) 焙烧:将步骤(3)所得干胶状固体干燥后获得的粉末置于管式炉中焙烧,冷却到室温后制得 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂。
- [0013] 优选的,步骤(1)所述有机锰源为乙酰丙酮锰II,所述乙酰丙酮锰II的纯度大于99%,用量为0.6905~3.4525g。
- [0014] 优选的,步骤(1)所述丙酮的用量为60mL,搅拌时间为1h。
- [0015] 优选的,步骤(2)所述的分散剂为丙酮,用量为60~120mL,分别为60mL、90mL及120mL;所述搅拌的时间为1h;所述超声的时间为40~80min,分别优先为40min、60min及80min。
- [0016] 优选的,所述有机锰源中的Mn与SAPO-34分子筛的质量百分比为5~25%,分别优先为5%、10%、15%、20%及25%。
- [0017] 优选的,步骤(4)所述干燥的温度为100℃,干燥时间为12h。
- [0018] 优选的,步骤(4)所述焙烧是在空气气氛中以0.5~1.5℃/min,分别选为0.5℃/min、1.0℃/min及1.5℃/min。升温至300~500℃,分别优先为300℃、400℃及500℃。优选焙烧4~6h,分别为4h、5h及6h。
- [0019] 由以上所述的制备方法制备得到的一种 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂。
- [0020] 以上所述的一种 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂应用于低温SCR烟气脱硝系统中。
- [0021] 本发明是以结构规整、具有大比表面积以及合适酸性酸量的磷酸铝分子筛SAPO-34作为载体,采用溶剂分散法将 $MnO_x$ 均匀负载在其表面,提高了活性组分的分散性,同时增加了催化剂的比表面积以及酸性,使得催化剂在低温阶段(200℃以下)表现出优异的 $NH_3$ -SCR性能。
- [0022] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:
- [0023] 1) 本发明采用SAPO-34分子筛作为载体,其具有较大比表面积、稳定规整的孔道结构,具有适中的酸性和酸量,有利于 $NH_3$ 的吸附。且分子筛所含元素为Si、Al、P、O,不具生物毒性,不会对环境造成二次污染。
- [0024] 2) 本发明采用溶剂分散法将金属氧化物均匀负载在载体表面,能够使 $MnO_x$ 高度分散在载体表面,制备出含高价锰以及无定形态锰的催化剂,具有适量酸性和酸量,充分发挥锰氧化物和分子筛的优势,获得优良的低温SCR性能。
- [0025] 4) 本发明的活性组分与载体之间的相互作用以及溶剂分散法对活性组分的影响,进一步提高了金属氧化物的低温 $NH_3$ -SCR性能,并且在120~280℃展现出优异的 $NO_x$ 催化还原的活性。

## 具体实施方式

[0026] 本发明提供了一种 $MnO_x$ /SAPO-34低温SCR烟气脱硝催化剂及其制备方法与应用,

下面结合具体实施方式对本发明做进一步说明。但本发明的实施方式不限于此,如有未特别注明的工艺参数,可参经常规技术进行。

#### [0027] 实施例1

[0028] (1) 锰源的溶解:称取0.6905g有机锰源(乙酰丙酮锰II)充分溶解于60.00mL丙酮中,搅拌1.0h后,得到均匀的悬浊液;

[0029] (2) 载体的分散:称取3.00g SAPO-34分子筛加入到步骤(1)的悬浊液中,并加入60.00mL 丙酮,充分搅拌1.0h后,将溶液至于超声反应器中进行超声处理60min;

[0030] (3) 干胶的形成:将步骤(2)所得溶液继续在室温下搅拌直到形成暗黄色干胶状固体;

[0031] (4) 焙烧:将步骤(3)所得干胶状固体在100℃干燥12h后获得的粉末置于管式炉中焙烧,在空气气氛中以 $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至400℃焙烧5h,冷却到室温后制得 $\text{MnO}_x/\text{SAPO-34}$ 低温SCR 烟气脱硝催化剂。

#### [0032] 实施例2

[0033] (1) 锰源的溶解:称取1.3810g有机锰源(乙酰丙酮锰II)充分溶解于60.00mL丙酮中,搅拌1.0h后,得到均匀的悬浊液;

[0034] (2) 载体的分散:称取3.00g SAPO-34分子筛加入到步骤(1)的悬浊液中,并加入60.00mL 丙酮,充分搅拌1.0h后,将溶液至于超声反应器中进行超声处理60min;

[0035] (3) 干胶的形成:将步骤(2)所得溶液继续在室温下搅拌直到形成暗黄色干胶状固体;

[0036] (4) 焙烧:将步骤(3)所得干胶状固体在100℃干燥12h后获得的粉末置于管式炉中焙烧,在空气气氛中以 $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至400℃焙烧5h,冷却到室温后制得 $\text{MnO}_x/\text{SAPO-34}$ 低温SCR 烟气脱硝催化剂。

#### [0037] 实施例3

[0038] (1) 锰源的溶解:称取2.071g有机锰源(乙酰丙酮锰II)充分溶解于60.00mL丙酮中,搅拌1.0h后,得到均匀的悬浊液;

[0039] (2) 载体的分散:称取3.00g SAPO-34分子筛加入到步骤(1)的悬浊液中,并加入60.00mL 丙酮,充分搅拌1.0h后,将溶液至于超声反应器中进行超声处理60min;

[0040] (3) 干胶的形成:将步骤(2)所得溶液继续在室温下搅拌直到形成暗黄色干胶状固体;

[0041] (4) 焙烧:将步骤(3)所得干胶状固体在100℃干燥12h后获得的粉末置于管式炉中焙烧,在空气气氛中以 $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至400℃焙烧5h,冷却到室温后制得 $\text{MnO}_x/\text{SAPO-34}$ 低温SCR 烟气脱硝催化剂。

#### [0042] 实施例4

[0043] (1) 锰源的溶解:称取2.762g有机锰源(乙酰丙酮锰II)充分溶解于60.00mL丙酮中,搅拌1.0h后,得到均匀的悬浊液;

[0044] (2) 载体的分散:称取3.00g SAPO-34分子筛加入到步骤(1)的悬浊液中,并加入60.00mL 丙酮,充分搅拌1.0h后,将溶液至于超声反应器中进行超声处理60min;

[0045] (3) 干胶的形成:将步骤(2)所得溶液继续在室温下搅拌直到形成暗黄色干胶状固体;

[0046] (4) 焙烧:将步骤(3)所得干胶状固体在100℃干燥12h后获得的粉末置于管式炉中焙烧,在空气气氛中以 $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至400℃焙烧5h,冷却到室温后制得 $\text{MnO}_x/\text{SAPO-34}$ 低温SCR 烟气脱硝催化剂。

[0047] 实施例5

[0048] (1) 锰源的溶解:称取3.4525g有机锰源(乙酰丙酮锰II)充分溶解于60.00mL丙酮中,搅拌1.0h后,得到均匀的悬浊液;

[0049] (2) 载体的分散:称取3.00g SAPO-34分子筛加入到步骤(1)的悬浊液中,并加入60.00mL 丙酮,充分搅拌1.0h后,将溶液至于超声反应器中进行超声处理60min;

[0050] (3) 干胶的形成:将步骤(2)所得溶液继续在室温下搅拌直到形成暗黄色干胶状固体;

[0051] (4) 焙烧:将步骤(3)所得干胶状固体在100℃干燥12h后获得的粉末置于管式炉中焙烧,在空气气氛中以 $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至400℃焙烧5h,冷却到室温后制得 $\text{MnO}_x/\text{SAPO-34}$ 低温SCR 烟气脱硝催化剂。

[0052] 实施例6

[0053] (1) 锰源的溶解:称取2.762g有机锰源(乙酰丙酮锰II)充分溶解于60.00mL丙酮中,搅拌1.0h后,得到均匀的悬浊液;

[0054] (2) 载体的分散:称取3.00g SAPO-34分子筛加入到步骤(1)的悬浊液中,并加入120.00mL 丙酮,充分搅拌1.0h后,将溶液至于超声反应器中进行超声处理80min;

[0055] (3) 干胶的形成:将步骤(2)所得溶液继续在室温下搅拌直到形成暗黄色干胶状固体;

[0056] (4) 焙烧:将步骤(3)所得干胶状固体在100℃干燥12h后获得的粉末置于管式炉中焙烧,在空气气氛中以 $1.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至500℃焙烧6h,冷却到室温后制得 $\text{MnO}_x/\text{SAPO-34}$ 低温 SCR烟气脱硝催化剂。

[0057] 实施例7

[0058] (1) 锰源的溶解:称取2.762g有机锰源(乙酰丙酮锰II)充分溶解于60.00mL丙酮中,搅拌1.0h后,得到均匀的悬浊液;

[0059] (2) 载体的分散:称取3.00g SAPO-34分子筛加入到步骤(1)的悬浊液中,并加入100.00mL 丙酮,充分搅拌1.0h后,将溶液至于超声反应器中进行超声处理40min;

[0060] (3) 干胶的形成:将步骤(2)所得溶液继续在室温下搅拌直到形成暗黄色干胶状固体;

[0061] (4) 焙烧:将步骤(3)所得干胶状固体在100℃干燥12h后获得的粉末置于管式炉中焙烧,在空气气氛中以 $0.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至300℃焙烧4h,冷却到室温后制得 $\text{MnO}_x/\text{SAPO-34}$ 低温 SCR烟气脱硝催化剂。

[0062] 对比例1

[0063] (1) 载体的分散:称取3.00g SAPO-34分子筛加入60mL去离子水中,搅拌30min,超声分散60min,得到均匀的悬浊液。待搅拌2h后,直接将混合液置于100℃鼓风干燥箱中干燥12h。

[0064] (2) 焙烧:将干燥后获得的粉末置于管式炉中焙烧,以空气气氛中以 $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至400℃焙烧5h,冷却到室温后制得SAPO-34催化剂。

[0065] 实施例8

[0066] 采用实验室模拟烟气条件将实施例和对比例制备的催化剂置于石英管固定床反应器中进行活性评价,以NH<sub>3</sub>为还原气,测试条件为:NO和O<sub>2</sub>的体积分数分别为0.1%和5%,氨氮比为1:1,Ar为平衡气,空速为40,000h<sup>-1</sup>。气体分析采用美国Thermo Fisher42i-HL型NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>烟气分析仪,实施例和对比例制备的催化剂的脱硝活性结果如表1所示:

[0067] 表1

[0068]

温度℃ NO <sub>x</sub> 转化率%	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280
实施例1	31.3	50.3	70.2	80.3	96.3	95.3	92.3	91.3	87.6	81.3
实施例2	34.9	58.4	72.6	83.3	90.5	95.6	98.4	96.4	92.3	90.2
实施例3	96.6	58.3	73.3	94.3	92.3	96.3	97.3	99.3	96.3	92.3
实施例4	38.1	59.4	74.4	85.8	94.0	98.6	99.3	99.2	98.7	99.2
实施例5	35.5	49.1	63.5	79.2	90.5	98.8	97.3	92.5	90.1	85.2
实施例6	34.3	55.3	60.3	70.3	87.0	89.9	95.6	92.1	87.3	81.2
实施例7	33.5	42.4	60.1	70.2	88.0	83.5	92.5	91.3	82.5	80.0
对比例1	23.5	24.3	25.3	23.4	24.1	22.1	22.5	24.3	24.3	23.1

[0069] 由表1可见,实施例所制备的催化剂均取得了较好的低温SCR活性,其中实施例4的低温SCR活性最优,180℃即可达到接近100%的转化率。对比例1是未加入锰源的SAPO-34的SCR活性结果,发现虽然没有活性组分存在,但是NO<sub>x</sub>仍有一定的下降,说明分子筛具有较好的NO<sub>x</sub>的吸附性能。从实验例可以发现Mn与SAPO-34的质量分数比为20%时所制备出来的催化剂具有最优异的低温脱硝活性。

[0070] 本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。