



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106139750 B

(45)授权公告日 2018.12.04

(21)申请号 201510146549.6

B01D 53/88(2006.01)

(22)申请日 2015.03.31

B01J 37/02(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B01J 23/22(2006.01)

申请公布号 CN 106139750 A

B01J 23/648(2006.01)

(43)申请公布日 2016.11.23

D06M 11/47(2006.01)

(30)优先权数据

D06M 11/48(2006.01)

PA201400587 2014.10.14 DK

D06M 11/49(2006.01)

D06M 101/22(2006.01)

(73)专利权人 托普索公司

(56)对比文件

地址 丹麦宁格拜DK-2800尼摩尔伊维杰55号

CN 1220917 A,1999.06.30,

CN 104349839 A,2015.02.11,

(72)发明人 法兰西斯寇·卡斯特林诺

CN 1771088 A,2006.05.10,

托马斯·胡尔特·柯林

WO 2012/059211 A1,2012.05.10,

(74)专利代理机构 北京寰华知识产权代理有限公司 11408

CN 101932740 A,2010.12.29,

CN 103402638 A,2013.11.20,

代理人 林柳岑

审查员 陈启

(51)Int.Cl.

B01D 46/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

制备催化织物过滤器的方法及催化织物过滤器

(57)摘要

本发明提供一种催化织物过滤器基板及一种制备该基板的方法,该方法包含以下步骤:a)提供织物过滤器基板;b)提供水性浸渍液体,其包含:分散于氧化金属载体的纳米粒子上的一或多种催化剂金属前驱化合物的水性水溶胶;表面活性剂;及分散剂,其选自一级胺的群组;c)用该浸渍液体浸渍该织物过滤器基板;及d)在低于300℃的温度下干燥且热活化该经浸渍的织物过滤器基板以将该催化剂前驱体的该一或多种金属化合物转化成其催化活性形式。

1. 一种用于制备催化织物过滤器的方法,其包含以下步骤
 - a) 提供织物过滤器基板;
 - b) 提供水性浸渍液体,其包含:分散于氧化金属载体的纳米粒子上的一或多种催化剂金属前驱化合物的水性水溶胶;分散剂,其包含一或多种一级胺;及表面活性剂;
 - c) 用该浸渍液体浸渍该织物过滤器基板;及
 - d) 在低于300℃的温度下干燥且热活化该经浸渍的织物过滤器基板以将该催化剂前驱体的该一或多种金属化合物转化成其催化活性形式。
2. 如权利要求1所述的方法,其中该经浸渍的织物基板的该热活化是在将该经浸渍的织物基板安装于过滤单元中之前或之后执行。
3. 如权利要求1所述的方法,其中该织物过滤器基板由涂布有聚合材料的编织或非编织玻璃纤维组成。
4. 如权利要求3所述的方法,其中该聚合物材料由聚四氟乙烯组成。
5. 如权利要求1所述的方法,其中该一或多种催化剂金属前驱化合物包含偏钒酸铵、偏钨酸铵、七钼酸铵、硝酸钼、四氨基铂(II) 碳酸氢或其混合物。
6. 如权利要求1所述的方法,其中该一或多种催化剂金属前驱化合物的该催化活性形式包含氧化钒、氧化钨、氧化钼、呈氧化及/或金属形式的钼及铂中的一或多者。
7. 如权利要求6所述的方法,其中该一或多种催化剂金属前驱化合物的该催化活性形式由五氧化二钒及呈金属及/或氧化形式的钼组成。
8. 如权利要求1所述的方法,其中该氧化金属载体包含钛、铝、铈、锆的氧化物、其混合物或其化合物。
9. 如权利要求8所述的方法,其中该氧化金属载体由具有介于10nm与150nm之间的粒径的氧化钛纳米粒子组成。
10. 如权利要求1所述的方法,其中该分散剂包含一选自由以下各者组成的群组中的一或多者的一级胺:单甲胺、单乙胺、单丙胺及单丁胺。
11. 如权利要求10所述的方法,其中该分散剂由单乙胺组成。
12. 如权利要求1所述的方法,其中该分散剂是以导致该浸渍液体的pH值高于7的量添加至该浸渍液体。
13. 如权利要求1所述的方法,其中该催化织物基板包含5至8wt%的催化活性材料。
14. 如权利要求1所述的方法,其中该水性浸渍液体是通过以下步骤制备
 - i) 将该一或多种催化剂金属前驱化合物及该氧化金属载体添加至水以形成一液体且将酸持续添加至该液体以将该液体的该pH维持在导致该一或多种催化剂前驱体金属化合物的表面电荷为负且该氧化金属载体的 ζ 电位为正的值得;
 - ii) 将该一或多种催化剂金属前驱体化合物吸附至该氧化金属载体的表面上;
 - iii) 将该分散剂以导致获得由此制备的该浸渍液体的pH值高于7的量添加至由此制备的该液体;及随后
 - iv) 若钼及/或铂存在于该浸渍液体中,则将包含钼及/或铂的盐的溶液添加至在步骤(iii)中制备的该浸渍液体。
15. 如权利要求14所述的方法,其中步骤(i) 及(ii) 中的该pH值维持在4.0与4.3之间。
16. 如权利要求1所述的方法,其中该一或多种催化剂前驱体金属化合物为偏钒酸铵及

硝酸钡。

17. 一种催化织物过滤器基板,其通过如权利要求1至16中任一项所述的方法制备。

18. 如权利要求17所述的催化织物过滤器基板,其中该织物过滤器基板呈过滤袋的形式。

制备催化织物过滤器的方法及催化织物过滤器

技术领域

[0001] 本发明是关于催化织物过滤器的制备及使用此方法制备的催化织物过滤器。

背景技术

[0002] 织物过滤器通常用于从通过工业制程及燃烧制程产生的烟道气移除微粒材料。

[0003] 此等过滤器是通过编织或非编织织物纤维材料制作, 该材料提供用于捕获精细微粒物质而不导致通过介质的气体的非所要高压降的多孔过滤介质。

[0004] 尾气及烟道气常常含有额外气体化合物, 其造成环境或健康危害。

[0005] 因此, 需要同时减少或移除尾气及烟道气中的微粒物质及有害化合物两种内含物。

[0006] 出于此目的, 通过在有害化合物转化成较少危害或无害化合物中为活性的催化剂催化的过滤介质已在工业及汽车应用中用于清洁系统中。

[0007] 呈(例如) 过滤袋形式的织物过滤器广泛地用于许多行业中以自处理气体移除微粒物质。该等织物过滤器为最有效类型的可用集尘器中的一者且可达成对于微粒的超过 99% 的收集效率。过滤器可由包含天然纤维、合成纤维或其它纤维(诸如, 玻璃纤维、陶瓷或金属纤维) 的各种编织、非编织或毡制材料或其混合物制成。

[0008] 织物过滤器的高微粒移除效率部分归因于形成于过滤袋的表面上的滤尘饼且部分归因于过滤袋组成物及生产质量以及织物过滤器构造自身的质量。织物提供上面收集灰尘微粒的表面。归因于构成过滤器的纤维的组成物, 此等过滤器通常在低于 280℃ 的温度下操作, 其造成对用于将催化剂应用至织物过滤器材料上的方法的若干要求及限制。

[0009] 在制备类似于织物材料的催化材料中, 由于环境及健康原因, 水性浸渍液体是较佳的。

[0010] 为此目的, 用于制造织物过滤器的许多纤维由拒水性材料组成, 此在采用通过水性浸渍液体实行的浸渍方法时添加对将催化材料应用至纤维上的额外要求。

[0011] 当制备催化织物过滤器时, 在织物过滤器基板的整个厚度上以提供最佳催化效率的量分散催化材料且通过涂布于过滤器基板上的大量催化材料防止形成过度压降是重要的。除引起操作期间的高压降外, 过滤器基板上的厚催化材料层在通过移除所捕获微粒物质再生过滤器期间亦是有问题的, 此移除具有催化材料剥落从而导致后续操作循环期间的较低催化效率的风险。

[0012] 因此, 有必要将催化材料以足够薄以防止织物过滤器的操作及再生期间的过度压降及催化剂剥离的层应用于织物过滤器壁内的织物纤维上及/或过滤器表面上。

[0013] 在催化技术中, 通常认为有效支撑催化剂需要催化活性材料作为单层覆盖在催化剂支撑粒子的表面上。以此, 有可能限制织物基板上需要的支撑催化剂的量。

[0014] 另外, 需要催化剂支撑粒子在浸渍液体的制备及储存期间不形成大的聚结物。

[0015] 如上文所提及, 在制备织物过滤器中使用的数种纤维材料为拒水性的, 且通常在(例如) 催化陶瓷表面中使用的水性浸渍液体具有有限润湿或无润湿能力, 从而容易且均匀

地散布于纤维的表面上以形成薄且连续的催化剂层。

[0016] 因此,本发明的一般目标是提供一种用于通过使用含有符合以上所提及要求的催化活性材料的水性浸渍液体浸渍织物材料来制备催化织物过滤器的方法。

发明内容

[0017] 吾人已发现此等要求可通过采用包含以下各者的水性浸渍溶液而满足:分散于氧化金属载体水溶胶的纳米粒子上的一或多种催化剂金属前驱化合物的水性溶胶;表面活性剂;及分散剂,其选自一级胺的群组。

[0018] 通过在上文及以下描述中使用的术语「纳米粒子」,吾人理解为大小高达1000纳米的粒子。纳米粒子经定义为就输送及性质而言表现为一个整体单元的小对象。

[0019] 依据上述发现,本发明提供一种用于制备催化织物过滤器的方法,其包含以下步骤:

[0020] a) 提供织物过滤器基板;

[0021] b) 提供水性浸渍液体,其包含:分散于氧化金属载体的纳米粒子上的一或多种催化剂金属前驱化合物的水性水溶胶;分散剂,其包含一或多种一级胺;及表面活性剂;

[0022] c) 用浸渍液体浸渍该织物过滤器基板;及

[0023] d) 在低于300℃的温度下干燥且热活化经浸渍的织物过滤器基板以将催化剂前驱体的一或多种金属化合物转化成其催化活性形式。

[0024] 在下文中揭示且论述本发明的较佳具体实例。此等具体实例可各自单独地加以采用或以其组合加以采用。

[0025] 经浸渍的织物过滤器基板的热活化可在安装催化织物过滤器基板之前或在将催化织物过滤器基板安装于过滤单元中之后执行。

[0026] 较佳地,热活化温度介于250℃与280℃之间。

[0027] 已发现数个织物过滤器基板具有低热稳定性,而其它材料使催化材料去活化。

[0028] 因此,较佳的织物过滤器基板由涂布有聚合材料(具体而言,聚四氟乙烯)的编织或非编织玻璃纤维组成。此基板可耐受住高达280℃的温度。

[0029] 含有粒子的尾气或烟道气经常以取决于地方法规而必须减小的浓度含有氮氧化物(NO_x)、挥发性有机化合物(VOC)、 SO_2 、CO、Hg、 NH_3 、二氧杂环己烯及呋喃。类似于 NO_x 、VOC、二氧杂环己烯及呋喃的气体污染物的减少可通过与催化剂接触而有效进行。

[0030] 在本发明的较佳具体实例中,一或多种催化剂金属前驱化合物包含偏钒酸铵、偏钨酸铵、四水合七钼酸铵、硝酸钼、四氨基铂(II) 碳酸氢或其混合物,且催化剂金属前驱体化合物的催化活性形式包含氧化钒、氧化钨、氧化钼、呈氧化及/或金属形式的钼及铂中的一或多者。

[0031] 具体而言,支撑于二氧化钛或氧化铝上的基于氧化钒的催化剂为在固定及汽车应用中用于通过用 NH_3 选择性地还原 NO_x 来还原 NO_x 的常用催化剂。有效氧化催化剂为呈氧化及/或金属形式的钼或铂。

[0032] 因此,进一步较佳地,一或多种催化剂前驱体金属化合物由偏钒酸铵及硝酸钼组成,且催化剂金属前驱化合物的催化活性形式由五氧化二钒及钼组成。

[0033] 此等催化剂在移除烃(VOC)及一氧化碳中及在通过与 NH_3 的SCR反应移除 NO_x 中皆

是活性的。

[0034] 氧化金属载体较佳地包含钛、铝、钪、锆的氧化物或其混合物及化合物。

[0035] 进一步较佳地,氧化金属载体由具有介于10nm与150nm之间的粒径的氧化钛纳米粒子组成。

[0036] 由支撑于二氧化钛(TiO_2)上的钯及五氧化二钒组成的催化剂因以下原因而为较佳的。 $\text{Pd}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂具有 i) 双重功能性(移除 NO_x 及移除挥发性有机化合物(VOC)); ii) S耐受性;及 iii) 与其它催化剂组成物相比较低的 SO_2 氧化活性。

[0037] 在如下文更详细地揭示的浸渍液体的制备中,浸渍溶液中的氧化金属载体水溶胶的一部分在储存期间胶凝且聚结至比较佳大小大的粒径。一级胺分散剂防止聚结或分解已形成的聚结物。

[0038] 一级胺在已经以实现上文所揭示目的的量添加时较佳可溶于水性浸渍液体中。具有少于七个碳原子的一级胺可溶于水,用于本发明中的较佳一级胺为单甲胺、单乙胺、单丙胺、单丁胺或其混合物。在此等一级胺当中,最佳分散剂为单乙胺。

[0039] 当一级胺分散剂以导致浸渍液体的pH值高于7的量添加至浸渍液体时获得良好结果。

[0040] 在本发明的所有上述具体实例中,进一步较佳地,所制备的催化织物过滤器包含约5至约8wt%的催化活性材料。

[0041] 如上文已提及,有效催化剂需要催化活性材料在氧化金属载体上的单层覆盖。应避免在载体上形成过量的结晶催化活性材料。此情形常常通过将 TiO_2 载体粒子热分散(例如,浸渍)于乙二酸钒溶液中,其后接着将溶液加热至 420°C 而获得。然而,此方法归因于温度限制($T \leq 300^\circ\text{C}$)而不适合于织物过滤器。

[0042] 当结合一级胺分散剂采用所谓的平衡沉积过滤(EDF)方法时,在低温下实行热活化的后催化活性材料的高度分散是可能的。在此方法中,电性相反的金属化合物之间的静电吸引力用于以精细分散形式将一种金属化合物结合于电性相反的金属化合物的表面上。

[0043] 举例而言, TiO_2 及 V_xO_{yz} -在4至6的pH区间中具有相反表面电荷。因此,静电吸引力促进 V_xO_{yz} -沉积至 TiO_2 上。通过勒夏特列(Le Chatelier)原理避开 V_xO_{yz} -的有限溶解度。当 V_xO_{yz} -结合至 $\text{Ti}-\text{OH}_2^+$ 位点时,新的 V_xO_{yz} -离子被溶解。此连续制程在室温下发生且仅需要搅拌及pH调节。

[0044] 因此,在本发明的又一较佳具体实例中,浸渍液体是通过以下步骤制备:

[0045] i) 将一或多种催化剂前驱体金属化合物及氧化金属载体添加至水中且将酸持续添加至液体以将液体的pH维持在导致一或多种催化剂前驱体金属化合物的表面电荷为负且氧化金属载体的 ζ 电位为正的值得;

[0046] ii) 将一或多种催化剂前驱体金属化合物吸附至氧化金属载体的表面上;

[0047] iii) 以导致获得由此制备的浸渍液体的高于7的pH值的量将分散剂添加至由此制备的溶液;及随后

[0048] iv) 若存在于浸渍液体中,则将钯及/或铂的盐添加至如步骤(iii)中所制备的浸渍液体。

[0049] 较佳地,步骤(i)及(ii)中的pH值维持在4.0与4.3之间。

[0050] 另外,本发明提供通过根据上文所揭示的特征及具体实例中的任一者的方法制备

的催化织物过滤器基板。

[0051] 催化织物过滤器基板较佳呈过滤袋形式。

附图说明

[0052] 无

具体实施方式

[0053] 在以下实施例中更详细地描述本发明。

[0054] 实施例1

[0055] 制备含有钒酸铵/二氧化钛的浸渍液体

[0056] 1. 将37.26kg去矿物质水与3.11kg的 NH_4VO_3 混合。

[0057] 2. 在持续搅拌的同时添加29.62kg珍珠磨 TiO_2 浆料 ($\text{LOI} = 18\text{wt}\% \text{TiO}_2$)。 $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{TiO}_2$ 比为0.58。

[0058] 3. 监视且持续增加pH。

[0059] 4. 通过浓硝酸将pH调节为处于4.0至4.3的区间中。

[0060] 5. 在数小时之后,液体的pH保持恒定,且在持续搅拌至少24小时后获得液体。然而,pH需要每3小时调节一次。

[0061] 所得液体呈红色且具有屈服点(Q约为2至4帕)。

[0062] 6. 添加1.84kg乙胺(70%水溶液)(或直至pH约为9.2至9.5为止)。

[0063] 液体变为乳白色且极具流动性($Q < 1$ 且 μ 约为1毫帕)。

[0064] 用液体浸渍由涂布有Teflon®的玻璃纤维制成的织物过滤袋。此等过滤袋是极端疏水性的且需要大量表面活性剂达成成功浸渍。

[0065] 7. 添加1.96kg的Softanol-90表面活性剂。

[0066] 8. 通过将数滴液体添加至过滤袋材料来执行湿润测试。

[0067] 若湿润测试失败,则必须添加额外的Softanol-90。

[0068] 实施例2

[0069] 制备含有钯/钒酸铵/二氧化钛的浸渍液体

[0070] 在此实施例中,通过下文所描述的步骤根据浸渍液体中的二氧化钛量将3635wt ppm Pd添加至浸渍液体。钯可用作含有16.9wt%Pd的 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液。

[0071] 1. 计算所要Pd量; $3635\text{ppm} \times 4.64 \times 10^3\text{g} / 106\text{ppm} = 16.87\text{g Pd}$

[0072] 可得到16.9wt%Pd溶液且提取 $16.37\text{g Pd} / 0.169 = 99.8\text{g}$ 溶液。

[0073] 2. 用3kg水将Pd溶液稀释为含有0.54wt%Pd的Pd溶液。

[0074] 3. 除了已将少于3kg的水添加至浸渍液体及含有20.65wt% TiO_2 的珍珠磨浆料以外,接着通过描述于实施例1中的相同程序制备浸渍液体。

[0075] 4. 在用单乙胺进行pH调节之后,将在步骤2中制备的全部量的钯溶液添加至在步骤3中制备的浸渍液体。借助于漏斗逐滴添加Pd溶液。在添加Pd溶液期间,持续搅拌液体。

[0076] 5. 最后添加Softanol-90表面活性剂且执行湿润测试。