



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101347722 B

(45) 授权公告日 2011.08.31

(21) 申请号 200810195864.8

(22) 申请日 2008.09.05

(73) 专利权人 江苏科行环境工程技术有限公司

地址 224003 江苏省盐城市新洋经济区新洋
路 9 号

(72) 发明人 俞进旺 宋正华 陈开明 杨正平
何美华 袁海燕

(51) Int. Cl.

B01J 23/30 (2006.01)

B01J 23/22 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

审查员 张娴

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种低成本 SCR 法脱硝催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种低成本 SCR 法脱硝催化剂及其制备方法。本催化剂的重量百分比组成为：矿渣微粉 52 ~ 55%，石膏 2.7 ~ 2.9%，偏钒酸铵 1.3 ~ 1.5%，仲钨酸铵 5.5 ~ 5.7%，硅溶胶 2.6 ~ 2.8%，粘土 1.6 ~ 1.8%，玻璃纤维丝 2.5 ~ 3.0%，甲基纤维素 2.7 ~ 2.9%，聚环氧乙烷 1.3 ~ 1.5%，一乙醇铵 2.7 ~ 3.0%，蒸馏水 20 ~ 23%。首先将矿渣和石膏在高温水蒸汽条件下，进行粉磨和活化，制得载体；再将载体和其它组分搅拌均匀，制成浆体；根据催化剂形状要求，将浆体制成催化剂毛坯，然后经烘干、煅烧，制得催化剂成品。本发明生产工艺简单，催化剂具有良好的活性和抗磨蚀性能，使用寿命长，有效地降低了催化剂的制造成本以及脱硝处理的运行费用。

1. 一种低成本 SCR 法脱硝催化剂,其特征在于:制备所述催化剂的原料重量百分比组成为:

矿渣微粉 52~55%,石膏 2.7~2.9%,偏钒酸铵 1.3~1.5%,仲钨酸铵 5.5~5.7%,硅溶胶 2.6~2.8%,粘土 1.6~1.8%,玻璃纤维丝 2.5~3.0%,甲基纤维素 2.7~2.9%,聚环氧乙烷 1.3~1.5%,一乙醇胺 2.7~3.0%,蒸馏水 20~23%,所述的催化剂载体制备方法为:将矿渣微粉和石膏按 17.9~20.4:1 的重量比送入粉磨设备中,并在粉磨设备中通入 100~120℃的高温水蒸汽,进行粉磨和活化,制得载体。

2. 根据权利要求 1 所述的一种低成本 SCR 法脱硝催化剂,其特征在于:上述玻璃纤维丝的直径<0.5mm。

3. 一种如权利要求 1 所述低成本 SCR 法脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

一、载体的粉磨及活化:将矿渣微粉和石膏按 17.9~20.4:1 的重量比送入粉磨设备中,并在粉磨设备中通入 100~120℃的高温水蒸汽,进行粉磨和活化,制得载体;

二、浆体的配制:将上述载体和偏钒酸铵、仲钨酸铵、硅溶胶、粘土、玻璃纤维丝、甲基纤维素、聚环氧乙烷和一乙醇胺,送入搅拌器中,在搅拌的同时加入蒸馏水,搅拌均匀,制成浆体;

三、催化剂的成型:用制得的浆体根据催化剂形状要求,送入挤压机挤压成蜂窝式催化剂毛坯,或送入板式催化剂制备装置制成板式催化剂毛坯;催化剂毛坯经烘干、煅烧,制得催化剂成品。

4. 根据权利要求 3 所述的一种低成本 SCR 法脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:在上述步骤二中,首先将玻璃纤维丝、甲基纤维素、聚环氧乙烷和一乙醇胺放入容器中,进行搅拌,至玻璃纤维丝在溶液中均匀分布,无成团、粘结现象;然后加入载体、偏钒酸铵、仲钨酸铵、硅溶胶和粘土,继续进行搅拌,搅拌过程中按少量多次的原则分步加入蒸馏水,搅拌时间大于 2 小时,制得催化剂浆体。

5. 根据权利要求 3 所述的一种低成本 SCR 法脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:在上述步骤二中制成的浆体含水量在 25%以下。

6. 根据权利要求 3 所述的一种低成本 SCR 法脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:在上述步骤三中,所述的烘干为在密闭的恒温恒湿箱中,先在 55~65℃温度下烘干 45~50 小时,再在 75~85℃温度下烘干 65~75 小时。

7. 根据权利要求 3 所述的一种低成本 SCR 法脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:在上述步骤三中,所述煅烧为先在 250~255℃温度下煅烧 45~50 小时,再在 370~390℃温度下煅烧 23~25 小时,然后在 445~455℃温度下煅烧 11~13 小时。

一种低成本 SCR 法脱硝催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及烟气净化的环保技术领域,特别是一种利用矿渣微粉为载体的 SCR 法脱硝催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 选择性催化还原法 (SCR 法),以其具有的脱硝效率高、技术成熟等特点,而在目前国内外烟气脱硝工程上应用最多。SCR 法是还原剂 (NH₃、尿素) 在催化剂作用下,选择性地与烟气中的 NO_x 反应生成 N₂ 和 H₂O,而不被 O₂ 氧化,故称为“选择性”。其主要反应:



[0005] 现有技术中,SCR 法常用的催化剂普遍使用二氧化钛 (TiO₂) 为载体、五氧化二钒 (V₂O₅) 为活性成分并添加三氧化钨 (WO₃) 为稳定成分的三元组分。这种催化剂最早是在二十世纪七十年代由日本发明出来,其优点是脱硝活性高且副反应小,但载体二氧化钛 (TiO₂) 制造成本较高。由于在我国煤炭燃烧过程中粉煤灰烧失量较高,化学成分中游离氧化钙 (CaO)、氧化镁 (MgO)、三氧化硫 (SO₃) 也较高,加之锅炉运行普遍负荷波动较大,造成现有 SCR 系统装置在运行中经常出现催化剂堵塞、中毒、磨蚀失效等问题,必须定期更换,从而使运行和投资成本较高。近年出现了以粉煤灰等低成本材料制备催化剂的载体,如中国专利号为 200310100420.9 的发明专利,公开了名称为一种用锅炉粉煤灰制备选择性还原脱硝催化剂的方法,其以锅炉粉煤灰为载体,载体制备时需要先经过酸洗处理,然后再用浓硝酸溶液浸泡成型,再用蒸馏水冲洗过滤出来的成型飞灰颗粒至中性,最后送入干燥箱经过一次干燥,生成飞灰改性的 SCR 脱硝催化剂载体;再将制得的载体浸入由未饱和的硝酸铜溶液组成的金属氧化物盐溶液中,使金属氧化物作为活性成分担载到载体上,再经二次干燥和煅烧,制得催化剂;此催化剂的成本虽较传统的催化剂有所降低,但仍较高,制备工艺较为复杂,而且应用于高尘烟气时,由于载体的抗磨蚀性能差,而难以推广应用。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题在于,针对现有技术的不足之处,提供一种以矿渣微粉为载体的低成本 SCR 法脱硝催化剂,以降低催化剂的制备成本和运行费用,提高催化剂的抗磨蚀性能,同时提供一种上述催化剂的制备方法。

[0007] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:

[0008] 一种低成本 SCR 法脱硝催化剂,其制备原料的重量百分比组成为:

[0009] 矿渣微粉 52 ~ 55%,石膏 2.7 ~ 2.9%,偏钒酸铵 1.3 ~ 1.5%,仲钨酸铵 5.5 ~ 5.7%,硅溶胶 2.6 ~ 2.8%,粘土 1.6 ~ 1.8%,玻璃纤维丝 2.5 ~ 3.0%,甲基纤维素 2.7 ~ 2.9%,聚环氧乙烷 1.3 ~ 1.5%,一乙醇胺 2.7 ~ 3.0%,蒸馏水 20 ~ 23%,所述的催化剂载体制备方法为:将矿渣微粉和石膏按 17.9 ~ 20.4 : 1 的重量比送入粉磨设备中,并在粉磨设备中通入 100 ~ 120℃的高温水蒸汽,进行粉磨和活化,制得载体。

[0010] 上述玻璃纤维丝的直径< 0.5mm。

[0011] 上述低成本 SCR 法脱硝催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0012] 一、载体的粉磨及活化:将矿渣微粉和石膏按 17.9 ~ 20.4 : 1 的重量比送入粉磨设备中,并在粉磨设备中通入 100 ~ 120℃的高温水蒸汽,进行粉磨和活化,制得载体。这是由于物料在粉磨的同时,因高温水蒸汽的作用,矿渣中化学成分 CaO、SiO₂、Al₂O₃ 等在硫酸盐—石膏的激发下,发生热解水合反应,生成中性的水化产物硅酸钙、硫铝酸钙及铝酸钙等硅酸盐水化矿物,从而形成性能稳定的催化剂载体。硅酸钙、硫铝酸钙及铝酸钙在 500℃以下都呈晶体状态存在,难溶于水,热稳定性好,与烟气中的各类物质不发生化合反应。

[0013] 二、浆体的配制:将上述载体和偏钒酸铵、仲钨酸铵、硅溶胶、粘土、玻璃纤维丝、甲基纤维素、聚环氧乙烷和一乙醇胺,送入搅拌器中,在搅拌的同时加入蒸馏水,搅拌均匀,制成浆体;

[0014] 三、催化剂的成型:用制得的浆体根据催化剂形状要求,送入挤压机挤压成蜂窝式催化剂毛坯,或送入板式催化剂制备装置制成板式催化剂毛坯;催化剂毛坯经烘干、煅烧,制得催化剂成品。

[0015] 在上述步骤一中制得的载体为比表面积大于 400m²/kg 的微粉。此微粉结构致密,比表面积大,与催化剂活性成分接触面积大,抗裂性、抗蚀性非常好,对催化剂成品的强度提高、体积安定性有着积极作用。

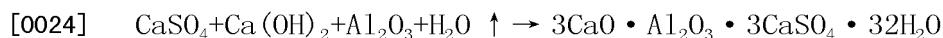
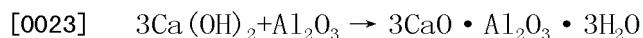
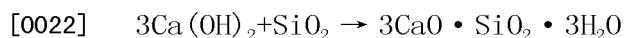
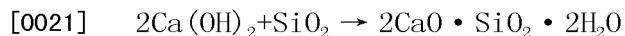
[0016] 在上述步骤二中,首先将玻璃纤维丝、甲基纤维素、聚环氧乙烷和一乙醇胺放入容器中,进行搅拌,至玻璃纤维丝在溶液中均匀分布,无成团、粘结现象;然后加入载体、偏钒酸铵、仲钨酸铵、硅溶胶和粘土,继续进行搅拌,搅拌过程中按少量多次的原则分步加入蒸馏水,搅拌时间大于 2 小时,制得催化剂浆体。

[0017] 在上述步骤二中制成的浆体含水量在 25% 以下。

[0018] 在上述步骤三中,所述的烘干为在密闭的恒温恒湿箱中,先在 55 ~ 65℃温度下烘干 45 ~ 50 小时,再在 75 ~ 85℃温度下烘干 65 ~ 75 小时。

[0019] 在上述步骤三中,所述煅烧为先在 250 ~ 255℃温度下煅烧 45 ~ 50 小时,再在 370 ~ 390℃温度下煅烧 23 ~ 25 小时,然后在 445 ~ 455℃温度下煅烧 11 ~ 13 小时。

[0020] 本发明采用矿渣微粉作为载体,是由于矿渣微粉的矿物组成主要是硅酸二钙、钙铝黄长石、钙长石等,含有大量的玻璃体,具有潜在的活性;矿渣微粉与石膏在高温蒸汽的作用下一同粉磨,使矿渣中的 CaO、SiO₂、Al₂O₃ 等在硫酸盐—石膏激发剂的作用下,发生热解水合反应,生成中性的硅酸盐水化矿物。具体反应为:



[0025] 选用比表面积 400m²/kg 以上的微粉载体,提高了载体与活性物的接触面积,使活性物在载体上附着均匀、致密。在催化剂的组成中,五氧化二钒 (V₂O₅) 作为催化剂的活性成分,在载体表面有很好的分散度,并且能够提供大量的表面活性酸性位;三氧化钨 (W₀₃) 作为稳定剂,保证催化剂中的活性成分有效反应,并提高催化剂的热稳定性和脱硝活性;硅溶胶、粘土、玻璃纤维丝具有增加强度和减少开裂的功能;甲基纤维素、环氧乙烷作为粘接剂。

保证催化剂的各类成分粘结牢固；一乙醇胺作为润湿剂能使玻璃纤维在催化剂制备过程中均匀溶于混和溶液中。

[0026] 本发明的有益效果在于：由于采用矿渣微粉作为载体，其生产工艺简单，催化剂具有良好的活性和抗磨蚀性能，使用寿命长，从而有效地降低了催化剂的制造成本以及脱硝处理的运行费用。

具体实施方式

[0027] 下面结合实施例对本发明作进一步详细说明：

[0028] 本发明实施例所述的催化剂，其制备原料的重量百分比为：矿渣微粉 54%，石膏 2.8%，偏钒酸铵 1.3%，仲钨酸铵 5.7%，硅溶胶 2.7%，粘土 1.7%，玻璃纤维丝（< 0.5mm）2.8%，甲基纤维素 2.8%，聚环氧乙烷（液态）1.4%，一乙醇胺 2.8%，蒸馏水 22%。

[0029] 本发明实施例所述的催化剂的制备方法，包括如下步骤：

[0030] 一、将矿渣微粉和石膏按 19 : 1 的重量比，通过输送设备喂入球磨机粉共同粉磨。在球磨机的进料口通入 110℃的高温水蒸汽，矿渣微粉在粉磨的同时，在硫酸盐 - 石膏的激发剂和高温水蒸汽的作用下，使矿渣中的 CaO、SiO₂、Al₂O₃ 等发生热解水合反应，生成中性的水化产物硅酸钙、硫铝酸钙及铝酸钙等硅酸盐水化矿物，从磨机出料口排出，再进入选粉机进行选粉，比表面积达到 400m²/kg 以上的细粉颗粒被选出，即为催化剂载体。而细度较粗的大颗粒通过输送设备，回到磨机的喂料口，再进行粉磨、选粉。

[0031] 二、浆体的配制：首先将 39.44 千克的玻璃纤维丝、39.44 千克的甲基纤维素、19.72 千克的聚环氧乙烷（液态）、49.9 千克的一乙醇胺放入容器中，进行搅拌，搅拌时间控制在 0.5 小时以上，以玻璃纤维丝在溶液中均匀分布，无成团、粘结为宜。然后加入步骤一制得的载体 800 千克，以及偏钒酸铵 18.3 千克、仲钨酸铵 80.28 千克、硅溶胶（液态）38.03 千克、粘土 23.94 千克，继续进行搅拌，搅拌过程中按少量多次的原则分步加入 310 千克的蒸馏水，保证搅拌时间在 2 小时以上，制得催化剂浆体。

[0032] 三、催化剂的成型：将制得的催化剂浆体根据催化剂形状要求，送入挤压机挤压成蜂窝式催化剂毛坯（或送入板式催化剂制备装置制成板式催化剂毛坯）；制好的催化剂毛坯送入密闭的恒温恒湿箱中，首先在 60℃温度下烘干 48 小时，再在 80℃温度下烘干 72 小时，进行干燥处理；然后再送入马弗炉中煅烧，先在 250℃温度下煅烧 48 小时，再在 380℃温度下煅烧 24 小时，最后在 450℃温度下煅烧 12 小时，制得催化剂成品。

[0033] 实验测试表明：本实施例制得的催化剂在固定床活性反应装置中应用于 SCR 脱硝时的催化活性高于 91% 的脱硝率，且可保持长时间的连续催化脱硝活性。在工作温度超过 450℃的情况下，本发明催化剂可以在保证催化脱硝率高于 82%，连续工作 120 小时以上。