



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101791549 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 201010135317. 8

CN 101502796 A, 2009. 08. 12,

(22) 申请日 2010. 03. 30

Luca Lietti et al., Steady-State and Transient Reactivity Study of TiO₂-Supported V2O5-WO₃ De-NO_x Catalysts: Relevance of the Vanadium-Tungsten Interaction on the Catalytic Activity.《Ind. Eng. Chem. Res.》.1996, 第 35 卷 (第 11 期), 李锋. 以纳米TiO₂为载体的燃煤烟气脱硝SCR 催化剂的研究.《中国博士学位论文全文数据库》.2007,

(73) 专利权人 东南大学

地址 210096 江苏省南京市江宁开发区东南大学路 2 号

(72) 发明人 仲兆平 姚杰

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 叶连生

审查员 潘慧

(51) Int. Cl.

B01J 23/30 (2006. 01)

B01J 37/34 (2006. 01)

B01J 37/03 (2006. 01)

B01D 53/86 (2006. 01)

B01D 53/56 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2009103549 A1, 2009. 08. 27,

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

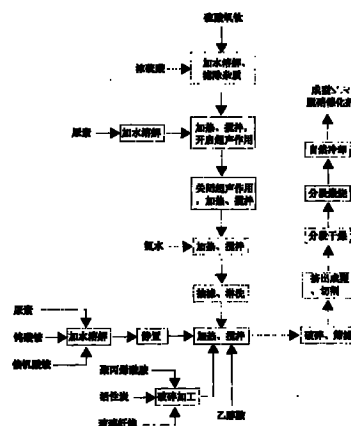
(54) 发明名称

超声混合沉淀法制备成型选择性催化还原脱硝催化剂的方法

(57) 摘要

超声混合沉淀法制备成型选择性催化还原脱硝催化剂的方法利用工业级硫酸氧钛作为原料,先后经均匀沉淀及直接沉淀工艺,并辅以超声波强化反应过程,以此制得的偏钛酸作为浸渍载体,再与偏钒酸铵-钨酸铵-草酸溶液以及包括聚丙烯酰胺、玻璃纤维在内的絮凝剂、结构助剂等混合搅拌,同步完成活性组分浸渍加载与塑性膏状母料的制备过程。由此制成的母料经精细破碎后再由真空挤出机加工得到成型催化剂坯体,之后再通过烘干及煅烧操作,则最终完成了对成型 SCR 脱硝催化剂的制备过程。与传统 SCR 脱硝催化剂制备工艺相比,本发明所提出的方法工艺简明,生产效率高,且用于制备催化剂载体的原料来源广泛,价格低廉,一定程度上降低了生产成本。

CN 101791549 B



1. 一种超声混合沉淀法制备成型选择性催化还原脱硝催化剂的方法,其特征在于该制备方法包括如下步骤:

步骤 1. 将硫酸氧钛 TiOSO_4 加入水中,不断搅拌使其完全溶解,同时加入浓硫酸,调节溶液 pH 值至 0.6 ~ 1.5 范围内,并将该溶液过滤去除其中不溶性杂质;

步骤 2. 将尿素溶于水中制成溶液,同时将步骤 1 制得的溶液置于 $80^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 恒温条件下,将两份溶液混合并持续搅拌,同步加入 10 ~ 15 分钟超声波作用;

步骤 3. 在步骤 2 的反应液中继续保持恒温和搅拌条件 1.5 ~ 2.5 小时;

步骤 4. 在步骤 3 的反应液中迅速加入氨水,使反应液 pH 值上升到 6.8 ~ 8.0 范围内,同时在维持恒温加热条件下继续快速搅拌 0.5 ~ 1 小时,则得到白色偏钛酸沉淀 H_2TiO_3 ;

步骤 5. 将步骤 4 制得的偏钛酸 H_2TiO_3 进行抽滤淋洗,去除其中杂离子与大部分水分后备用;

步骤 6. 将草酸 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 溶于水中制成草酸溶液,再将钨酸铵 $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与偏钒酸铵 NH_4VO_3 溶解于草酸溶液中,制成偏钒酸铵—钨酸铵—草酸溶液;

步骤 7. 将步骤 6 制得溶液于 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 环境下静置 1 ~ 1.5 小时;

步骤 8. 将聚丙烯酰胺和活性炭加工至粒径为 0.1 ~ 0.15mm;杆状玻璃纤维加工至长度为 0.2 ~ 0.3mm,并准备乙醇胺待用;

步骤 9. 将步骤 5 制得的偏钛酸和步骤 7 制得的偏钒酸铵—钨酸铵—草酸溶液与步骤 8 中经过处理的聚丙烯酰胺、活性炭、杆状玻璃纤维及乙醇胺混合后于 $45 \sim 55^\circ\text{C}$ 恒温环境中充分捏合搅拌 3 ~ 3.5 小时,则得到膏状母料;

步骤 10. 将步骤 9 制得的母料经由破碎筛滤至粒径为 0.1 ~ 0.15mm,得到精细母料;

步骤 11. 将步骤 10 制得的精细母料经由真空挤出加工制成成型催化剂坯体,并切割成块状;

步骤 12. 将步骤 11 制得的成型催化剂坯体于 80°C 48 小时 + 105°C 6 小时条件下进行分阶段干燥;

步骤 13. 将步骤 12 制得的干燥后成型催化剂坯体于 $200^\circ\text{C} / 2\text{h} + 350^\circ\text{C} / 2\text{h} + 450^\circ\text{C} / 3\text{h}$ 条件下进行分阶段煅烧;

步骤 14. 将步骤 13 制得的煅烧后成型催化剂自然冷却至室温,则最终制得了成型 SCR 脱硝催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的超声混合沉淀法制备成型选择性催化还原脱硝催化剂的方法,其特征在于步骤 1 中,硫酸氧钛 TiOSO_4 与水的用量比控制在 10 ~ 15g : 100ml 范围内。

3. 根据权利要求 1 所述的超声混合沉淀法制备成型选择性催化还原脱硝催化剂的方法,其特征在于步骤 2 中,水与尿素的用量比为 8 ~ 10ml : 8g/ 每 10g 硫酸氧钛。

4. 根据权利要求 1 所述的超声混合沉淀法制备成型选择性催化还原脱硝催化剂的方法,其特征在于步骤 2 中,超声波功率控制在 8 ~ 10W/ 每升反应液范围内;超声波频率控制在 40 ~ 60kHz 范围内。

5. 根据权利要求 1 所述的超声混合沉淀法制备成型选择性催化还原脱硝催化剂的方法,其特征在于步骤 5 中,经抽滤处理后的偏钛酸作为二氧化钛先驱物其含水率控制在 85 ~ 90% 范围内。

6. 根据权利要求 1 所述的超声混合沉淀法制备成型选择性催化还原脱硝催化剂的方

法,其特征在于步骤6中,水、草酸、钨酸铵、偏钒酸铵之间的用量比每100g硫酸氧钛为:40~60ml : 1.5g : 6.6g : 0.8g。

7. 根据权利要求1所述的超声混合沉淀法制备成型选择性催化还原脱硝催化剂的方法,其特征在于步骤8中,聚丙烯酰胺、乙醇胺、活性炭、杆状玻璃纤维的用量比每100g硫酸氧钛为6g : 6ml : 3g : 6g;其中聚丙烯酰胺作为粘结剂成分,乙醇胺作为助剂成分,活性炭作为造孔剂成分,杆状玻璃纤维作为结构助剂成分。

8. 根据权利要求1所述的超声混合沉淀法制备成型选择性催化还原脱硝催化剂的方法,其特征在于步骤13中,催化剂坯体采用分阶段加热、热气循环煅烧方式煅烧成催化剂成品。

超声混合沉淀法制备成型选择性催化还原脱硝催化剂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种成型选择性催化还原脱硝催化剂的制备方法,属于环境污染防治与洁净煤燃烧技术领域。

背景技术

[0002] 煤炭是我国的主要一次能源,大量存在的燃煤电厂每年排出的 NO_x 给环境带了巨大的破坏作用,氮氧化物 (NO_x) 是酸雨和光化学烟雾污染致成气体。我国 NO_x 污染日益严重,一些特大型城市的空气氮氧化物浓度超标,氮氧化物的环境容量已基本处于饱和状态,一些地方甚至出现光化学烟雾。

[0003] 我国于 2004 年 1 月 1 日起执行新的《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223-2003),对 NO_x 排放进一步严格规定;在《排污费征收使用管理条例》中规定,从 2005 年 7 月起对 NO_x 征收与 SO_2 相同的排污费。在我国电力工业环境保护“十五”规划中,也对电厂烟气的 NO_x 治理提出了具体的目标与要求。根据这些要求,我国绝大多数燃煤电厂都须采取措施对 NO_x 的排放进行控制。

[0004] 选择性催化还原法烟气脱硝技术作为一种有效的 NO_x 治理技术具有效率高,选择性强、可靠性好等优点,经过多年的发展,在发达国家得到了广泛的应用,而在我国才刚刚起步。选择性催化还原 (SCR) 法脱硝的催化剂更换成本在运行费用中占很大比重,目前所用的催化剂都是国外研制生产的,价格昂贵。并且,我国现有的 TiO_2 等生产脱硝催化剂的原料还达不到技术要求,脱硝催化剂生产技术还不具备。这些成了我国广泛应用 SCR 法进行电厂烟气脱硝处理的主要制约因素。为此,开发出低成本国产化的 SCR 催化剂,形成自主知识产权技术并形成工业化生产将大大降低我国烟气脱硝的投资和运行费用,对我国烟气 NO_x 处理的发展,我国环境的改善起巨大的推动作用。

[0005] 传统的 SCR 脱硝催化剂制备工艺中,通常采用在催化剂载体 (如 TiO_2) 粉体上浸渍加载助催化剂 (如 WO_3) 和催化活性组分 (如 V_2O_5) 的方法完成催化剂母料的制备。母料与各种成型剂捏合并压制成型,再经由烘干煅烧,即得到了成型 SCR 脱硝催化剂。该法操作过程简便,但存在着以下问题:浸渍过程中,诸如 WO_3 等助催化剂成份只能加载在 TiO_2 粉体表面,基体与浸渍组分在结构上不能紧密结合,会对催化剂催化活性和热稳定性等造成影响。并且最终制得的成型催化剂比表面积和孔隙率较低,机械强度较差,因而影响到催化剂的品质。

[0006] 针对上述问题,本发明提出一种超声混合沉淀法制备成型选择性催化还原催化剂的新工艺。相比传统制备方法,该工艺在原料经济性,催化剂微观结构特性、机械强度、催化效率等方面都具有较为明显的优势。

发明内容

[0007] 技术问题:本发明的目的在于提供一种超声混合沉淀法制备成型选择性催化还原

脱硝催化剂的制备方法,该方法能够利用廉价的工业原料生产出高品质的催化剂载体,并进一步制备得到具有优良脱硝特性的选择性催化还原催化剂产品,因此能够从一定程度上解决我国当前脱硝催化剂制备工艺依赖国外进口原料,催化剂生产成本居高不下的现状,并能够开发得到一整套具有自主知识产权的成型选择性催化还原脱硝催化剂的工业化生产工艺。

[0008] 技术方案:本发明所提出的一种将均匀沉淀与混合沉淀工艺相结合,辅以超声波作用以制备偏钛酸浸渍载体,并以此为基础进一步制备成型选择性催化还原脱硝催化剂的新型工艺,其操作方法可概述为:利用工业级硫酸氧钛作为原料,先后经均匀沉淀及直接沉淀工艺,并辅以超声波强化反应过程,以此制得的偏钛酸作为浸渍载体,再与偏钒酸铵-钨酸铵-草酸溶液以及包括聚丙烯酰胺、玻璃纤维在内的絮凝剂、结构助剂等混合搅拌,同步完成活性组分浸渍加载与塑性膏状母料的制备过程。由此制成的母料经精细破碎后再由真空挤出机加工得到成型催化剂坯体,之后再通过烘干及煅烧操作,则最终完成了对成型选择性催化还原脱硝催化剂的制备过程。

[0009] 具体方法为:

[0010] 步骤 1. 将硫酸氧钛 $TiOSO_4$ 加入水中,不断搅拌使其完全溶解,同时加入浓硫酸,调节溶液 pH 值至 0.6 ~ 1.5 范围内,并将该溶液过滤去除其中不溶性杂质;

[0011] 步骤 2. 将尿素溶于水中制成溶液,同时将步骤 1 制得的溶液置于 $80^{\circ}C \sim 85^{\circ}C$ 恒温条件下,将两份溶液混合并持续搅拌,同步加入 10 ~ 15 分钟超声波作用;

[0012] 步骤 3. 在步骤 2 的反应液中继续保持恒温 and 搅拌条件 1.5 ~ 2.5 小时;

[0013] 步骤 4. 在步骤 3 的反应液中迅速加入氨水,使反应液 pH 值上升到 6.8 ~ 8.0 范围内,同时在维持恒温加热条件下继续快速搅拌 0.5 ~ 1 小时,则得到白色偏钛酸 H_2TiO_3 ;

[0014] 步骤 5. 将步骤 4 制得的偏钛酸 H_2TiO_3 进行抽滤淋洗,去除其中杂离子与大部分水分后备用;

[0015] 步骤 6. 将草酸 $C_2H_2O_4$ 溶于水中制成草酸溶液,再将钨酸铵盐 $(NH_4)_5H_6[H_2(WO_4)_6] \cdot H_2O$ 与偏钒酸铵盐 NH_4VO_3 溶解于草酸溶液中,制成偏钒酸铵-钨酸铵-草酸溶液;

[0016] 步骤 7. 将步骤 6 制得溶液于 $20 \sim 25^{\circ}C$ 环境下静置 1 ~ 1.5 小时;

[0017] 步骤 8. 将聚丙烯酰胺和活性炭加工至粒径为 0.1 ~ 0.15mm;杆状玻璃纤维加工至长度为 0.2 ~ 0.3mm,并准备乙醇胺待用;

[0018] 步骤 9. 将步骤 5 制得的偏钛酸和步骤 7 制得的偏钒酸铵-钨酸铵-草酸溶液与步骤 8 中经过处理的聚丙烯酰胺、活性炭、杆状玻璃纤维及乙醇胺混合后于 $45 \sim 55^{\circ}C$ 恒温环境中充分捏合搅拌 3 ~ 3.5 小时,则得到膏状母料;

[0019] 步骤 10. 将步骤 9 制得的母料经由破碎筛滤至粒径为 0.1 ~ 0.15mm,得到精细母料;

[0020] 步骤 11. 将步骤 10 制得的精细母料经由真空挤出加工制成成型催化剂坯体,并切割成块状;

[0021] 步骤 12. 将步骤 11 制得的成型催化剂坯体于 $80^{\circ}C$ 48 小时 + $105^{\circ}C$ 6 小时条件下进行分阶段干燥;

[0022] 步骤 13. 将步骤 12 制得的干燥后成型催化剂坯体于

200℃ /2h+350℃ /2h+450℃ /3h 条件下进行分阶段煅烧；

[0023] 步骤 14. 将步骤 13 制得的煅烧后成型催化剂自然冷却至室温,则最终制得了成型 SCR 脱硝催化剂。

[0024] 步骤 1 中,硫酸氧钛 $TiOSO_4$ 与水的用量比控制在 10 ~ 15g : 100ml 范围内。

[0025] 步骤 2 中,水与尿素的用量比为 8 ~ 10ml : 8g/ 每 10g 硫酸氧钛。

[0026] 步骤 2 中,超声波功率控制在 8 ~ 10W/ 每升反应液范围内;超声波频率控制在 40 ~ 60kHz 范围内。

[0027] 步骤 5 中,经抽滤处理后的偏钛酸作为二氧化钛前驱物其含水率控制在 85 ~ 90% 范围内。

[0028] 步骤 6 中,水、草酸、钨酸铵、偏钒酸铵之间的用量比每 100g 硫酸氧钛为 :40 ~ 60ml : 1.5g : 6.6g : 0.8g。

[0029] 步骤 8 中,聚丙烯酰胺、乙醇胺、活性炭、杆状玻璃纤维的用量比每 100g 硫酸氧钛为 6g : 6ml : 3g : 6g;其中聚丙烯酰胺作为粘结剂成分,乙醇胺作为助剂成分,活性炭作为造孔剂成分,杆状玻璃纤维作为结构助剂成分。

[0030] 步骤 13 中,催化剂坯体采用分阶段加热、热气循环煅烧方式煅烧成催化剂成品。

[0031] 有益效果:

[0032] 1、该制备工艺中采用了均匀沉淀与直接沉淀相结合的液相法制备超细偏钛酸工艺,所制得的混合偏钛酸具有如下性质:由均匀沉淀过程(尿素作为沉淀剂)制得的偏钛酸呈现颗粒状,粒径小且粒度分布均匀,由其作为浸渍载体的主体成分,保证了最终制得的催化剂成品具有巨大的吸附表面积,确保了催化剂的优良表征特性;而由后部的直接沉淀过程(氨水作为沉淀剂)制得的少量偏钛酸呈现絮状,其虽不作为浸渍载体的主要部分,却能有效地起到支撑和分散颗粒状偏钛酸的作用,成为了浸渍载体的“骨架”部分,因此在很大程度上增加了偏钛酸的分散度和占有体积,使浸渍过程中被加载组分能够与载体充分均匀的接触,保证了浸渍效率。

[0033] 2、在均匀沉淀初期采用超声作用强化反应过程,利用超声波产生的高能空化作用,使在反应液中偏钛酸晶粒的生成速率得到极大的提高,因而有效降低了载体的平均粒径,粒度分布更加趋于合理。进一步提高了最终制得的催化剂的反应比表面积。

[0034] 3、采用分段干燥及循环风加热分段煅烧操作方式,使催化剂表面空隙结构分布合理,确保了成型催化剂产品具有良好的机械强度,并避免了煅烧过程中开裂现象的发生。

[0035] 经由表征分析及实验性能测定证实,由该工艺制得的催化剂产品相比一般成型 SCR 脱硝催化剂,其表面空隙分布合理,比表面积巨大,催化活性物质在载体表面分布均匀。催化活性高,具有理想的 NO_x 催化脱除效率,且副反应少,氨泄漏率低。该催化剂产品还具有良好的机械强度、热稳定性及抗中毒特性,能够适用于各种需进行燃煤烟气脱硝的场合。

[0036] 另外,该工艺以廉价的硫酸氧钛作为原料,且操作工艺简明,生产效率高,一定程度上降低了成型 SCR 脱硝催化剂的生产成本。

附图说明

[0037] 图 1 为超声混合沉淀法制备成型 SCR 脱硝催化剂的工艺流程图。

具体实施方式

[0038] 本发明所述的一种新型成型 SCR 脱硝催化剂的制备方法, 催化剂有效成分类型为 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$, 以蜂窝状成型 SCR 脱硝催化剂的制备工艺为例, 其制取步骤如下:

[0039] 1) 将的硫酸氧钛 ($TiOSO_4$) 加入水中 (硫酸氧钛 (纯) 与水的用量比控制在 10 ~ 15g : 100ml 范围内), 不断搅拌使其完全溶解, 同时加入少量浓硫酸, 调节溶液 pH 值至 0.6 ~ 1.5 范围内 (如: 0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.5), 并将该溶液过滤去除其中不溶性杂质。

[0040] 2) 将尿素溶于水中制成溶液, 其中水与尿素 (纯) 的用量比 (每 10g 硫酸氧钛 (纯)) 为 8 ~ 10ml : 8g, 同时将 1 步) 制得的溶液置于 80°C ~ 85°C 恒温条件下。将两份溶液混合并持续搅拌, 同步加入 10 ~ 15 分钟超声波作用, 超声波功率控制在 8 ~ 10W 每升反应液范围内; 超声波频率控制在 40 ~ 60kHz 范围内。

[0041] 3) 将超声作用关闭, 并在 2) 步的反应液中继续保持恒温和搅拌条件 1.5 ~ 2.5 小时。

[0042] 4) 在 3) 步的反应液中迅速加入氨水, 使反应液 pH 值上升到 6.8 ~ 8.0 范围内 (如: 6.8、7.0、7.2、7.4、7.6、7.8、8.0), 同时在维持恒温加热条件下继续快速搅拌 0.5 ~ 1 小时, 则得到白色偏钛酸 H_2TiO_3 。

[0043] 5) 将 4) 步制得的偏钛酸进行抽滤淋洗, 去除其中杂离子并控制偏钛酸的含水率在 85 ~ 90% 范围内。

[0044] 6) 将草酸 ($C_2H_2O_4$) 溶于水中制成草酸溶液, 再将钨酸铵盐 ($(NH_4)_5H_6[H_2(WO_4)_6] \cdot H_2O$) 与偏钒酸铵盐 (NH_4VO_3) 溶解于草酸溶液中, 制成偏钒酸铵 - 钨酸铵 - 草酸溶液。其中水、草酸、钨酸铵 (纯)、偏钒酸铵 (纯) 之间的用量比 (每 100g 硫酸氧钛 (纯)) 为 40 ~ 60ml : 1.5g : 6.6g : 0.8g。

[0045] 7) 将步骤 6 制得溶液于 20 ~ 25°C 环境下静置 1 ~ 1.5 小时。

[0046] 8) 将聚丙烯酰胺和活性炭加工至粒径为 0.1 ~ 0.15mm; 杆状玻璃纤维加工至长度为 0.2 ~ 0.3mm, 并准备乙醇胺待用。其中聚丙烯酰胺、乙醇胺、活性炭、杆状玻璃纤维的用量比 (每 100g 硫酸氧钛 (纯)) 为 6g : 6ml : 3g : 6g。

[0047] 9) 将 5 步) 制得的偏钛酸与 7) 步制得的偏钒酸铵 - 钨酸铵 - 草酸溶液, 8) 步中进过处理的聚丙烯酰胺、活性炭、杆状玻璃纤维及乙醇胺混合后于 45 ~ 55°C 恒温环境中充分捏合搅拌 3 ~ 3.5 小时, 则得到膏状母料;

[0048] 10) 将 9) 步制得的母料经由破碎筛滤至粒径为 0.1 ~ 0.15mm, 得到精细母料;

[0049] 11) 将 10) 步制得的精细母料经由真空挤出加工制成蜂窝状成型催化剂坯体, 并切割成条块状。该坯体横截面为 20.2cm × 20.2cm 正方形, 孔数 20 × 20, 单孔横截面为 0.9cm × 0.9cm 正方形 (不包括壁厚), 坯体内部蜂窝孔道间壁厚为 0.1cm, 坯体最外侧壁厚为 0.2cm。单个坯体条块长度为 80cm。

[0050] 12) 将 11) 步制得的成型催化剂坯体于 80°C 48 小时; 105°C 6 小时条件下进行分阶段干燥;

[0051] 13) 将 12) 步制得的干燥后成型催化剂坯体于 200°C 2 小时; 350°C 2 小时; 450°C 3 小时条件下, 采用分阶段加热、热气循环煅烧方式进行煅烧。

[0052] 14) 将 13) 步制得的煅烧后成型催化剂自然冷却至室温, 则最终制得了成型 SCR 脱

硝催化剂。

[0053] 由该法制得的蜂窝状成型 SCR 脱硝催化剂能够适用于各类型燃煤电厂中的高灰 (HD) SCR 脱硝系统布置方式,用于对燃煤烟气进行催化脱硝处理。

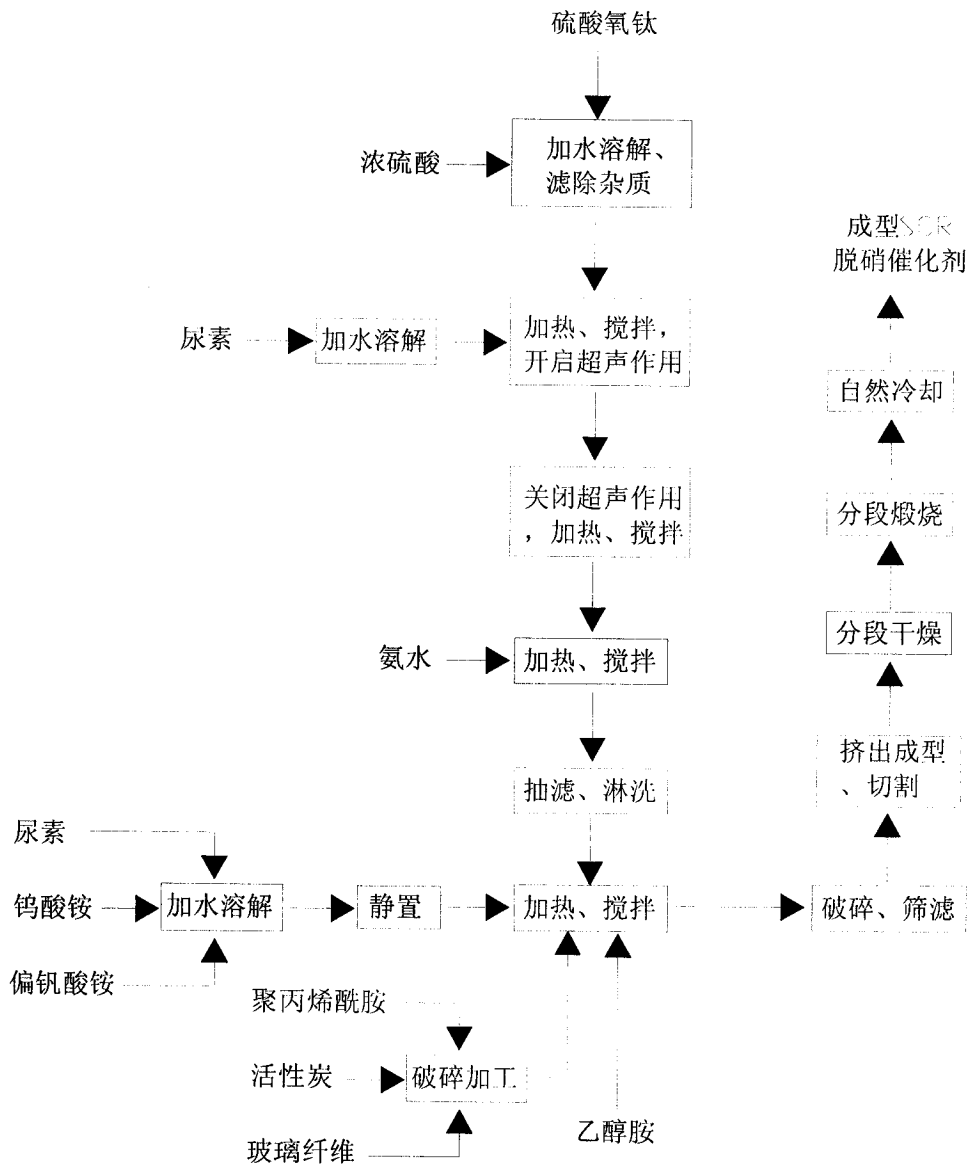


图 1