

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101549290 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200910079334. 1

(22) 申请日 2009. 03. 06

(73) 专利权人 无锡科立泰科技有限公司
地址 214125 江苏无锡市滨湖区锦溪路 100
号山水城软件园 B 区 4 号楼 304 室

(72) 发明人 齐共新 韩庚欣 杨伟莹

(74) 专利代理机构 北京海虹嘉诚知识产权代理
有限公司 11129

代理人 张涛

(56) 对比文件

CN 85101848 A, 1986. 10. 08, 说明书第 2 页
第 2-5 段, 实施例 1.

CN 101069844 A, 2007. 11. 14, 说明书发明内
容部分.

CN 1643704 A, 2005. 07. 20, 实施例.

审查员 张宪国

(51) Int. Cl.

B01J 23/34 (2006. 01)

B01J 29/48 (2006. 01)

B01J 29/076 (2006. 01)

B01J 29/84 (2006. 01)

B01D 53/56 (2006. 01)

B01D 53/86 (2006. 01)

B01D 53/94 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

复合金属氧化物及低温氨选择性催化还原氮
化物催化剂

(57) 摘要

本发明涉及“复合金属氧化物及低温氨选择
性催化还原氮化物催化剂”, 属催化剂领域。A-B-C
复合金属氧化物, 其中 A 为一种或几种镧系金属,
B 为过渡金属中的一种或几种, C 为碱或碱土金属
中的一种或几种, 且 A 必含有 La, 当 C 含量为零
时, B 不单独为 Co 元素。实验证明, 本发明复合金
属氧化物, 能明显提高 NO 氧化成 NO₂ 转化率, 当含
有 A、B、C 三种金属元素时, 其活性比只含有 A、B 两
种元素时的活性要大, 同时本发明复合金属氧化
物在与铜、铁分子筛合用作催化剂时, 能实现低温
氨选择性催化还原的功能, 特别是在 200℃ 以下,
使 SCR 技术工业化更简易, 更节能。

1. 一种用于低温氨选择性催化还原氮化物的催化剂,为 A-B-C 复合金属氧化物与铜分子筛或 / 和铁分子筛附着在多孔载体上所组成,所述 A 为 La 或 La 与 Ce 组合,所述 B 为 Co 或 / 和 Mn,所述 C 为 Ba 或 / 和 Sr, A、B、C 的摩尔数比为 :0.5-1 : 1 : 0.01-0.5。

2. 根据权利要求 1 所述的用于低温氨选择性催化还原氮化物的催化剂,所述 A-B-C 复合金属氧化物与铜分子筛或 / 和铁分子筛的重量比为 0.1-50 : 100-50,所述 A-B-C 复合金属氧化物与铜分子筛或 / 和铁分子筛的重量占催化剂总重量的 10% -50%。

3. 根据权利要求 2 所述的用于低温氨选择性催化还原氮化物的催化剂,所述分子筛为硅铝沸石或磷酸铝分子筛中的一种或多种。

4. 权利要求 1-3 任一催化剂的制备方法,其特征在于 :按比例将所述 A-B-C 复合金属氧化物、铜分子筛或铁分子筛、粘合剂加入去水离子水中球磨 2-24 小时,得到活性涂层浆料,将多孔载体浸入其中,取出后烘干,于 300-1000°C 的空气中焙烧 1-24 小时。

复合金属氧化物及低温氨选择性催化还原氮氧化物催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氨选择性催化还原氮氧化物催化剂,特别是复合金属氧化物及能在低温下适用于氨选择性催化还原氮氧化物的催化剂。

[0002] 技术背景

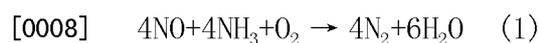
[0003] 氮氧化物 (NO_x) 主要包括 N₂O、NO、N₂O₃、NO₂、N₂O₄、N₂O₅ 等化合物,是主要的大气污染物,全世界每年排放到大气中的 NO_x 总量达 5000 万吨,而且还在持续增长。因此研究治理 NO_x 是全球环保领域的主要内容之一。

[0004] NO_x 的产生有两种途径:一是自然产生,二是人为产生。自然产生来源有闪电、大气中氨的氧化及土壤中微生物的硝化作用等,自然界形成的 NO_x 由于自然选择达到生态平衡,故对大气没有很大的污染。人为产生的 NO_x 主要有三个来源,第一是燃料燃烧过程中产生;第二是各种机动车排放的尾气;第三是工业生产过程中的排放,化学工业中如硝酸、各种硝化过程(如电镀)等生产过程都排放出 NO_x。人为产生的 NO_x 因分布较集中,与人类活动关系密切,所以危害较大。

[0005] 氮氧化物 (NO_x) 对环境和人体危害主要有以下几方面:(1)NO_x 对人体的致毒作用,危害最大的是 NO₂,主要影响呼吸系统,可引起支气管炎和肺气肿等疾病;(2)NO_x 是形成酸雨、酸雾的主要污染物;(3)NO_x 与碳氢化合物可形成光化学烟雾;(4)NO_x 参与臭氧层的破坏。

[0006] 选择性催化还原法 (Selective Catalytic Reduction, SCR) 是工业上应用最广的一种脱硝技术,可应用于电站锅炉、工业锅炉等,理想状态下,可使 NO_x 的脱除率达 90% 以上。由于此法效率较高,是目前能找到的最好的可以广泛应用于固定源 NO_x 治理的技术。

[0007] 此法的原理为:使用适当的催化剂,在一定条件下,用氨作为催化反应的还原剂,使氮氧化物转化为无害的氮气和水蒸气。反应如下:



[0010] 其中反应 (1) 为标准的 SCR 反应,因为尾气中的氮氧化物主要是一氧化氮;反应 (2) 为快速的 SCR 反应,其中一氧化氮和一氧化氮的摩尔比为 1 : 1;反应 (2) 的反应速度远远大于反应 (1) 的反应速度 [M. Koebel, M. Blsenser and G. Madia. Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 52. ;A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel. J. Catal. 256 (2008) 312.]。

[0011] SCR 技术虽然已实现了工业化,且有一些优点,但仍然有一些缺点,比如催化剂的寿命较短,传统的钒基催化剂的活性较低,再加上高二氧化硫的氧化活性,很多的硫酸盐生成造成催化剂失活和阻塞下游管道。因此很有必要将催化剂放在脱硫,除尘设备之后,这样催化剂的寿命会大大提高;但是,一般来讲,经过脱硫,除尘设备之后,尾气的温度降低到 200 摄氏度以下,传统的钒钛催化剂活性较低。近年来,铜,铁分子筛催化剂被发现具有很高的催化活性和氮气的选择性 [3],但是该催化剂的低温活性也较低,特别是在尾气的温度低于 200 摄氏度以下时。

[0012] 因此,有必要进一步开发新型的低温催化剂,该催化剂在温度低于 200 摄氏度以下必须具有高的活性,这样此催化剂就可以直接安装在经过脱硫,除尘设备之后,大大降低操作成本,同时提高了 SCR 设备安装的灵活性。要提高低温 SCR 催化剂的活性,关键是提高 NO 氧化成 NO₂ 的活性,这就是本专利所采取的策略。

发明内容

[0013] 针对上述领域中的不足,本发明提供一种复合金属氧化物,能提高 NO 氧化成 NO₂ 转化率,同时在与铜、铁分子筛合用作催化剂时,能实现低温氨选择性催化还原的功能,使 SCR 技术工业化更简易。

[0014] 同时提供该复合金属氧化物及低温氨选择性催化还原氮氧化物催化剂的制备方法。

[0015] A-B-C 复合金属氧化物,其中 A 为一种或几种镧系金属, B 为过渡金属中的一种或几种, C 为碱或碱土金属中的一种或几种,且 A 必含有 La,当 C 含量为零时, B 不单独为 Co 元素。

[0016] A、B、C 的摩尔比为 0.01-1 : 1 : 0-1。

[0017] 所述 A 包括 La, Ce, Zr, Nb, 所述 B 包括 Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn, V, W, Mo, Ti, 所述 C 包括 Li, K, Cs, Ba, Sr, Ca。

[0018] 优选 :A 为 La, Ce, B 为 Co, Mn, C 为 Ba, Sr, A、B、C 的摩尔数比优选为 : 0.5-1 : 1 : 0.01-0.5。

[0019] 上述复合金属氧化物的制备方法,其特征在于 :按比例将可溶性的 A、B、C 盐溶于去离子水,用碱作沉淀剂,老化 4-6 小时,洗涤沉淀,沉淀物最后在 400-1000℃ 的空气中焙烧 1-24 小时。

[0020] 所述 A、B、C 盐为硝酸盐、硫酸盐或盐酸盐,所述碱为氢氧化钠,碳酸钠,碳酸铵。

[0021] 低温氨选择性催化还原氮氧化物催化剂,为上述复合金属氧化物与铜分子筛或铁分子筛附着在多孔载体上。

[0022] 所述复合金属氧化物与铜分子筛或铁分子筛的重量比为 0.1-50 : 100-50,所述复合金属氧化物与铜分子筛或铁分子筛的重量占催化剂总重量的 10% -50%。

[0023] 所述分子筛为硅铝沸石或磷酸铝分子筛中的一种或多种。

[0024] 上述催化剂的制备方法,按比例将复合金属氧化物、铜分子筛或铁分子筛、粘合剂加入去水离子水中球磨 2-24 小时,得到活性涂层浆料,将多孔载体浸入其中,取出后烘干,于 300-1000℃ 的空气中焙烧 1-24 小时。

[0025] 本发明复合金属氧化物能将 NO 氧化成 NO₂,且比现有的铜,铁分子筛催化剂的氧化活性要高,同时在低温下(特别是在 200℃ 以下),本发明复合金属氧化物负载在铜,铁分子筛催化剂上作为 NO 氧化成 NO₂ 的氧化剂,从而提高整个 SCR 的反应活性

[0026] 本发明复合金属氧化物主要包含以下三类金属 :A 组包含镧系金属 (La, Ce, Zr, Nb) 的一种或一种以上且必须含有 La, B 组包含过渡金属 (Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn, V, W, Mo, Ti) 的一种或一种以上 ;C 组包含碱或碱土金属 (Li, K, Cs, Ba, Sr, Ca) 中的一种或一种以上, C 的含量可以为零,即只含有 A、B 两种元素,当 C 含量为零时, B 中元素不能单独只含有 Co, 可以是 Co 与其它元素配合,或单独使用其它元素。A、B、C 的摩尔比为 0.01-1 : 1 : 0-1。复合金属氧化物的制备方法是采用碱沉淀法得到氢氧化物后高温焙烧得到。

[0027] 铜,铁分子筛催化剂包含金属 (Cu, Fe) 中的一种或两种;分子筛种类包括硅铝沸石 (SOD, LTA, FAU, EMT, LTL, CAN, CHA, MOR, MFI, MEL, BEA, CFI, SUZ-4, SBA-15), 磷酸铝分子筛 (AFI, VFI, AET, SAPO-n) 中的一种或一种以上。

[0028] 实验证明,本发明复合金属氧化物,能明显提高 NO 氧化成 NO₂ 转化率,当含有 A、B、C 三种金属元素时,其活性比只含有 A、B 两种元素时的活性要大,同时本发明复合金属氧化物在与铜、铁分子筛合用作催化剂时,能实现低温氮选择性催化还原的功能,特别是在 200℃ 以下,使 SCR 技术工业化更简易,更节能。

附图说明

[0029] 图 1 实例 2、3, Cu-ZSM-5, Fe-ZSM-5 催化剂 NO 氧化生成 NO₂ 活性测试结果。

[0030] 图 2 Cu-ZSM-5, Fe-ZSM-5, 实施例 2、3 与铜、铁分子筛组合成的催化剂的氮氧化物的还原活性测试结果。

具体实施方式

[0031] 1. A-B-C 复合金属氧化物的制备

[0032] 在搅拌条件下,将不同比例的金属硝酸盐(溶于去离子水中,溶液用 NaOH 做沉淀剂,老化 4-6 小时,用去离子水洗净. 过滤,最后在 400-1000℃ 的空气中焙烧 1-24 小时,得到 A-B-C 复合金属氧化物

[0033]

加入量 / 最终产物结构式	La(NO ₃) ₃ (mol)	Ce(NO ₃) ₃ (mol)	Mn(NO ₃) ₂ (mol)	Sr(NO ₃) ₂ (mol)	A-B-C 复合金属氧化物
实施例 1	0.01	0	0.01	0	La2O3-Mn2O3
实施例 2	0.009	0.001	0.01	0	La2O3-Mn2O3-Ce2O3
实施例 3	0.009	0	0.01	0.001	La2O3-Mn2O3-SrO
实施例 4	0.005	0.003	0.01	0.002	La2O3-Mn2O3-Ce2O3-SrO

[0034] 2. 铜,铁分子筛催化剂制备方法

[0035] Cu- 分子筛的制备方法(以 ZSM-5 为例)

[0036] Cu-ZSM-5 的制备方法应用传统的水溶液离子交换法, HZSM-5 或 NH₄-ZSM-5 (Si/Al = 10-100) 加入铜盐水溶液中(固体 / 液体 = 1 克 : 10-2000 毫升), 保持搅拌 1-72 小时。铜盐前驱体来源有硫酸铜, 硝酸铜, 氯化铜, 醋酸铜。铜盐水溶液浓度在 0.01-5.0M 之间。然后过滤, 洗涤, 在 120℃ 下烘干, 最后在 350-600℃ 下焙烧 1-24 小时。

[0037] Fe-ZSM-5 的制备方法

[0038] Fe-ZSM-5 的制备方法也应用传统的水溶液离子交换法, HZSM-5 或 NH₄-ZSM-5 (Si/Al = 10-100) 入铁盐水溶液中(固体 / 液体 = 1 克 : 10-2000 毫升), 保持搅拌 1-72 小时。铁盐前驱体来源有硫酸铁, 硫酸亚铁, 硝酸铁, 氯化铁, 氯化亚铁, 醋酸铁。铁盐水溶液浓度在 0.01-5.0M 之间。然后过滤, 洗涤, 在 120℃ 下烘干, 最后在 350-600℃ 下焙烧 1-24 小时。

[0039] 3. 蜂窝状催化剂的制备

[0040] 采用机械球磨混合法制备涂层浆料。以制备的实施例 2、3 的复合金属氧化物，铜，铁分子筛（两者重量比为 0.1-50 : 100-50），粘合剂和去离子水，固体重量浓度为 20-60%，球磨 2-24h，得到活性涂层浆料。然后将蜂窝状陶瓷载体（来自康宁，直径 2.54 厘米，高度为 2.54 厘米）浸入涂层浆料中 0.1-5 分钟，拿出后用气流吹掉多余的涂层，烘干后 300-1000℃焙烧 1-24 小时，重复以上步骤浸渍、烘干、焙烧等过程，直到涂层重量达到要求（10-50%）。

[0041] 催化剂性能检测：

[0042] 实验 1：本发明复合金属氧化物将 NO 氧化生成 NO₂ 活性测试

[0043] 氮化物的还原活性评价测试在固定床反应器中进行，细节可参考文献 [Y. Cheng, C. Montreuil, G. Cacataio and C. Lambert. SAE-2008-01-1023]。尾气组成为 500ppm NO, 5% O₂, 10% CO₂, 5% H₂O；空速为 25,000 1/h。催化剂：直径 1.9 厘米，高度 2.54 厘米，总流量 3 升 / 分钟，平衡气为氮气。

[0044] 见图 1，相比 Cu-ZSM-5，Fe-ZSM-5 催化剂，LaCeMnO_x，LaMnSrO_x 催化剂具有更高的 NO 氧化生成 NO₂ 活性，且 LaMnSrO_x 的活性比 LaCeMnO_x 要高。

[0045] 实验 2：本发明复合金属氧化物与铜、铁分子筛组合成的催化剂的氮化物的低温还原活性测试

[0046] 氮化物的还原活性评价测试在固定床反应器中进行，细节可参考文献 [Y. Cheng, C. Montreuil, G. Cacataio and C. Lambert. SAE-2008-01-1023]。尾气组成为 1000ppm NO, 500ppm NH₃, 5% O₂, 10% CO₂, 5% H₂O；空速为 25,000 1/h。尾气组成为 500ppm NO, 500ppmNH₃, 5% O₂, 10% CO₂, 5% H₂O；空速为 25,0001/h。催化剂：直径 1.9 厘米，高度 2.54 厘米，总流量 3 升 / 分钟，平衡气为氮气。

[0047] 结果显示，在低温下（200℃以下）含有复合金属氧化物的铜、铁分子筛催化剂具有更高的转化率，其中 LaCeMnO_x/Cu-ZSM-5 催化剂的活性最高，其次是 LaMnSrO_x/Fe-ZSM-5；Fe-ZSM-5 的活性最低。

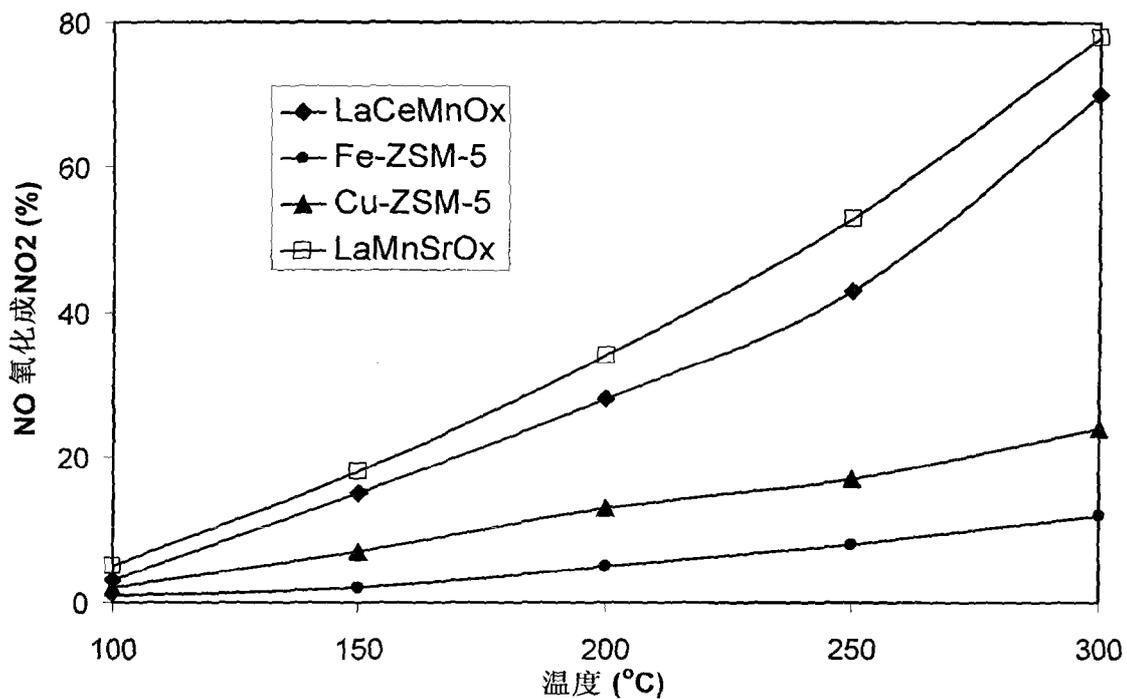


图 1

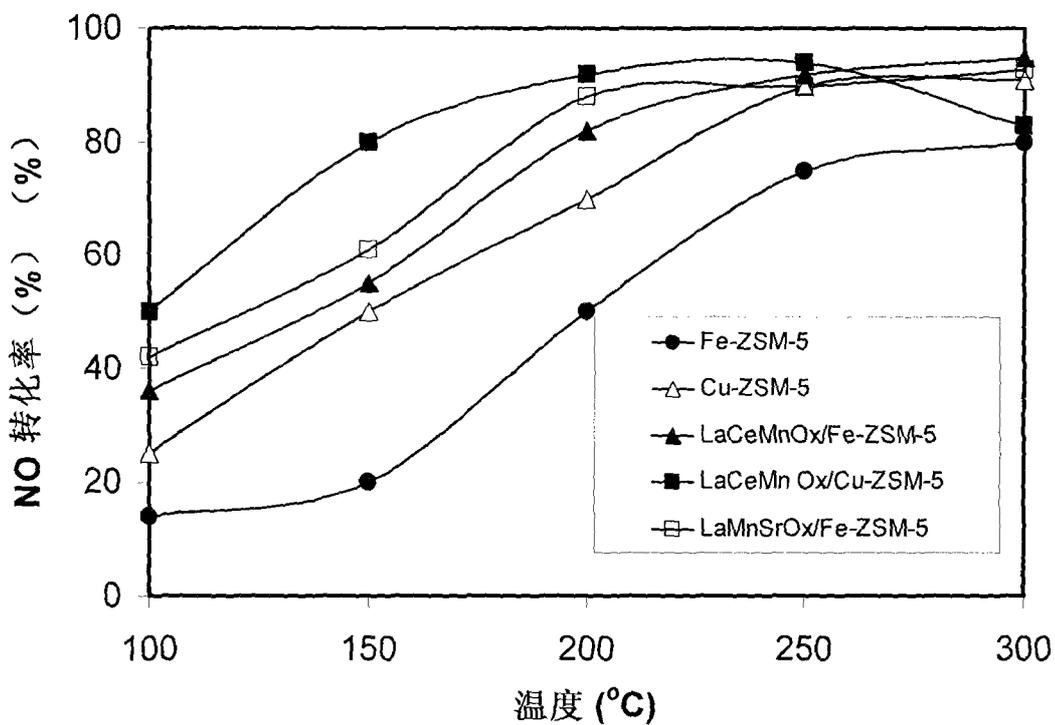


图 2