



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108404931 A

(43)申请公布日 2018.08.17

(21)申请号 201810468923.8

(22)申请日 2018.05.16

(71)申请人 江苏浩日朗环保科技有限公司  
地址 226600 江苏省南通市海安高新区恒力路3号江苏浩日朗环保科技有限公司

(72)发明人 施雅琼 张现龙

(74)专利代理机构 苏州市港澄专利代理事务所  
(普通合伙) 32304

代理人 马丽丽

(51)Int.Cl.

B01J 23/889(2006.01)

B01D 53/90(2006.01)

B01D 53/56(2006.01)

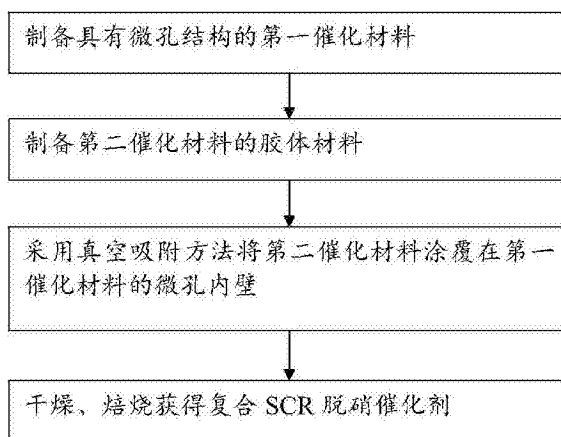
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

## (54)发明名称

复合SCR脱硝催化剂及其制备方法

## (57)摘要

本申请公开了一种复合SCR脱硝催化剂,包括具有微孔结构的第一催化材料、以及吸附于微孔内壁的第二催化材料,其中,第一催化材料和第二催化材料的催化效能分别在不同的温度下达到最高。本申请还公开了一种复合SCR脱硝催化剂的制备方法。本发明能够较好的解决使催化剂可以适应较大温度波动的运行工况,降低额外的设备投入费用和软件投入费用;同时,由于使常规温度活性成分和低温活性成分实现分层制备,使催化剂在各个温度小区间内对氮氧化物的治理更有选择性。



1. 一种复合SCR脱硝催化剂,其特征在于,包括具有微孔结构的第一催化材料、以及吸附于微孔内壁的第二催化材料,其中,

第一催化材料和第二催化材料的催化效能分别在不同的温度下达到最高。

2. 根据权利要求1所述的复合SCR脱硝催化剂,其特征在于,

所述第一催化材料在300~420℃的温度窗口达到80%以上脱硝率;

所述第二催化材料在120~200℃的温度窗口达到80%以上脱硝率。

3. 根据权利要求1所述的复合SCR脱硝催化剂,其特征在于,所述第一催化材料为TiO<sub>2</sub>\V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>\WO<sub>3</sub>\SiO<sub>2</sub>\CaO。

4. 根据权利要求1所述的复合SCR脱硝催化剂,其特征在于,所述第二催化材料为CeO<sub>2</sub>\MnO<sub>2</sub>\Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\CuO。

5. 根据权利要求3所述的复合SCR脱硝催化剂,其特征在于,按照质量百分比,CeO<sub>2</sub>:MnO<sub>2</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CuO=50~60:10~20:10~20:5~10。

6. 根据权利要求1所述的复合SCR脱硝催化剂,其特征在于,第一催化材料的孔径范围60~100nm。

7. 权利要求1至6任一所述的复合SCR脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,包括:

(1)、制备具有微孔结构的第一催化材料;

(2)、制备第二催化材料的胶体材料;

(3)、采用真空吸附方法将第二催化材料涂覆在第一催化材料的微孔内壁;

(4)、干燥、焙烧获得复合SCR脱硝催化剂。

8. 根据权利要求7所述的复合SCR脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,通过控制焙烧温度产生微孔结构,焙烧温度500~650℃,焙烧时间20~35h。

9. 根据权利要求7所述的复合SCR脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,干燥条件为80~120℃,干燥时间为1~5h。

10. 根据权利要求7所述的复合SCR脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,焙烧条件为400~500℃,焙烧时间为3~8h。

## 复合SCR脱硝催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本申请涉及氮氧化物脱除领域,特别是涉及一种复合SCR脱硝催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] SCR脱硝催化剂适用于氮氧化物的脱除,按照使用温度要求可以分为常规温度催化剂和低温催化剂,其中常规温度催化剂的使用温度在300~420℃,低温催化剂在200℃以内。

[0003] 由于氮氧化物的排放温度较宽泛,在具体某一排放源上,随着负荷的波动,其温度波动也比较大。

[0004] 目前的常规方式,一种是填装常规温度脱硝催化剂进行脱硝,当温度变低时,通过加热烟气的方式提高烟气温度进行脱硝,这样操作提高了现场硬件设备的投入和增加了能耗。

[0005] 另一种是填装低温脱硝催化剂,当烟气温度过高时通过换热装置降低烟气温度进行脱硝。但是这种方案增加了硬件设备的投入及软件费用的投入。

[0006] 综上所述,目前的脱硝催化剂无法满足温度波动范围较大的使用工况要求,无论常规温度催化剂还是低温催化剂,都是在合理的温度空间范围内才能发挥较高的性能,对于不能适应的温度区间只能通过外加的辅助设施来调整温度区间,增加了额外工程的费用。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种复合SCR脱硝催化剂及其制备方法,解决现有现有常规催化剂、低温催化剂不能适应温度波动较大的使用问题。

[0008] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0009] 本申请实施例公开一种复合SCR脱硝催化剂,包括具有微孔结构的第一催化材料、以及吸附于微孔内壁的第二催化材料,其中,

[0010] 第一催化材料和第二催化材料的催化效能分别在不同的温度下达到最高。

[0011] 优选的,在上述的复合SCR脱硝催化剂中,所述第一催化材料在 300~420℃的温度窗口达到80%以上脱硝率;

[0012] 所述第二催化材料在120~200℃的温度窗口达到80%以上脱硝率。

[0013] 优选的,在上述的复合SCR脱硝催化剂中,所述第一催化材料为  $TiO_2/V_2O_5/WO_3$ 。

[0014] 优选的,在上述的复合SCR脱硝催化剂中,所述第二催化材料为  $CeO_2/MnO_2/Fe_2O_3/CuO$ 。

[0015] 优选的,在上述的复合SCR脱硝催化剂中,按照质量百分比, $CeO_2:MnO_2:Fe_2O_3:CuO=50\sim60:10\sim20:10\sim20:5\sim10$ 。

[0016] 优选的,在上述的复合SCR脱硝催化剂中,第一催化材料的孔径范围 60~100nm。

[0017] 相应的,本申请还公开了一种复合SCR脱硝催化剂的制备方法,包括:

[0018] (1)、制备具有微孔结构的第一催化材料;

[0019] (2)、制备第二催化材料的胶体材料;

[0020] (3)、采用真空吸附方法将第二催化材料涂覆在第一催化材料的微孔内壁;

[0021] (4)、干燥、焙烧获得复合SCR脱硝催化剂。

[0022] 优选的,在上述的复合SCR脱硝催化剂的制备方法中,步骤(1)中,通过控制焙烧温度产生微孔结构,焙烧温度 $500\sim 650^{\circ}\text{C}$ ,焙烧时间 $20\sim 35\text{h}$ 。

[0023] 优选的,在上述的复合SCR脱硝催化剂的制备方法中,步骤(4)中,干燥条件为 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ ,干燥时间为 $1\sim 5\text{h}$ 。

[0024] 优选的,在上述的复合SCR脱硝催化剂的制备方法中,步骤(4)中,焙烧条件为 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ ,焙烧时间为 $3\sim 8\text{h}$ 。

[0025] 与现有技术相比,本发明的优点在于:本发明能够较好的解决使催化剂可以适应较大温度波动的运行工况,降低额外的设备投入费用和软件投入费用;同时,由于使常规温度活性成分和低温活性成分实现分层制备,使催化剂在各个温度小区间内对氮氧化物的治理更有选择性。

## 附图说明

[0026] 为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本申请中记载的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0027] 图1所示为本发明具体实施例中复合SCR脱硝催化剂的制备流程示意图。

## 具体实施方式

[0028] 本申请实施例公开了一种复合SCR脱硝催化剂,包括具有微孔结构的第一催化材料、以及吸附于微孔内壁的第二催化材料,其中,

[0029] 第一催化材料和第二催化材料的催化效能分别在不同的温度下达到最高。

[0030] 在一实施例中,所述第一催化材料在 $300\sim 420^{\circ}\text{C}$ 的温度窗口达到 $80\%$ 以上脱硝率;所述第二催化材料在 $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的温度窗口达到 $80\%$ 以上脱硝率。在其他实施例中,第一催化材料的最佳脱硝温度可以是在 $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的温度窗口,第二催化材料的最佳脱硝温度在 $300\sim 420^{\circ}\text{C}$ 。

[0031] 易于想到的是,第一催化材料和第二催化材料的最佳脱硝温度,可以根据材料的不同进行改变,本案并不限定。

[0032] 第一催化材料主要成分为 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 的混合物,质量百分比分别为质量百分比分别为 $75\sim 85\%$ 、 $0.5\sim 1.5\%$ 、 $4\sim 8\%$ 、 $5\sim 10\%$ 、 $0.5\sim 5\%$ 。

[0033] 典型配比:

[0034]  $\text{TiO}_2$  85%,  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.8%,  $\text{WO}_3$  4.5%  $\text{SiO}_2$  8%  $\text{CaO}$  1.7%

[0035]  $\text{TiO}_2$  85%,  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.6%,  $\text{WO}_3$  4.5%  $\text{SiO}_2$  8%  $\text{CaO}$  1.9%

[0036]  $\text{TiO}_2$  85%,  $\text{V}_2\text{O}_5$  1.0%,  $\text{WO}_3$  4.5%  $\text{SiO}_2$  8%  $\text{CaO}$  1.5%

- [0037] 在一实施例中,第二催化材料为 $\text{CeO}_2\backslash\text{MnO}_2\backslash\text{Fe}_2\text{O}_3\backslash\text{CuO}$ 。
- [0038] 在优选的额实施例中,按照质量百分比, $\text{CeO}_2:\text{MnO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{CuO}=50\sim 60:10\sim 20:10\sim 20:5\sim 10$ 。
- [0039] 在其他实施例中,第二催化材料还可以为 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 的混合物。
- [0040] 进一步地,第一催化材料的孔径范围60~100nm。
- [0041] 结合图1所示,本申请实施例还公开了一种复合SCR脱硝催化剂的制备方法,包括:
- [0042] (1)、制备具有微孔结构的第一催化材料;其中焙烧温度500~650℃,时间20~35h,
- [0043] (2)、制备第二催化材料的胶体材料;
- [0044] (3)、采用真空吸附方法将第二催化材料涂覆在第一催化材料的微孔内壁;
- [0045] (4)、干燥、焙烧获得复合SCR脱硝催化剂。
- [0046] 在优选的实施例中,步骤(4)中,干燥条件为80~120℃,干燥时间为1~5h。
- [0047] 在优选的实施例中,步骤(4)中,焙烧条件为400~500℃,焙烧时间为3~8h。
- [0048] 由于实现了常规温度催化剂与低温涂层胶体材料的复合式制备,使催化剂可以适应较大温度波动的运行工况;同时,由于使常规温度活性成分和低温活性成分实现分层制备,使催化剂在各个温度小区间内对氮氧化物的治理更有选择性
- [0049] 本发明通过下列实施例作进一步说明:根据下述实施例,可以更好地理解本发明。然而,本领域的技术人员容易理解,实施例所描述的具体的物料比、工艺条件及其结果仅用于说明本发明,而不应当也不会限制权利要求书中所详细描述的本发明。
- [0050] 实施例1
- [0051] (1)第一催化材料(常规温度催化剂,最佳脱硝温度300~420℃)制备
- [0052] 通过混料、挤出成型、干燥、焙烧的方式来实现常规温度催化剂的制备。
- [0053] 其中,原料包括:
- [0054] 钛白粉 60份;
- [0055] 偏钒酸铵 0.5份;
- [0056] 偏钨酸铵 3份;
- [0057] 玻璃纤维 6份;
- [0058] 木浆 2份
- [0059] 粘结剂 1.5份;
- [0060] 二氧化硅 3份;
- [0061] 硅灰石 2份;
- [0062] 去离子 20份;
- [0063] 氨水 8份。
- [0064] 在制备常规温度催化剂时,尤其要调整产品微观结构,通过焙烧时温度的控制,温度过高造成材料本身的烧结,致使微孔塌陷,孔径增大,反之则孔径不变,增大孔径致合理的范围60~100nm,目的是为了提供一种微孔结构。
- [0065] (2)、第二催化材料制备
- [0066] 制备低温催化活性涂层胶体材料 $\text{CeO}_2\backslash\text{MnO}_2\backslash\text{Fe}_2\text{O}_3\backslash\text{CuO}$ ,这种胶体材料中含有低温催化活性成分,质量百分比为55:15:20:10。

[0067] (3)、复合材料制备

[0068] 低温涂层胶体材料在常规温度催化剂孔道中的负载,负载比例为产品重量的15~25%,通过真空吸附装置,将涂层胶体材料均匀的涂覆在催化剂孔道壁中,之后通过干燥、焙烧的方式完成低温涂层材料的烧结。

[0069] 其中,干燥条件为100℃,干燥时间为2h,煅烧条件为450℃,干燥时间为5h。

[0070] 对制备的样品进行测试,用于测定的模拟火电厂烟气成分见表1,对氮氧化物的去除率见表2和表3。

[0071] 表1模拟测定的火电厂烟气成分

[0072]

气体	NO	NH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
体积分数%	0~0.10	0~0.10	0.02~0.05	16	5.00	95

[0073] 表2氮氧化物的去除率

[0074]

催化剂 编号	各温度下的氮氧化物去除率%						
	120℃	150℃	200℃	250℃	300℃	370℃	450℃
1#(常规低温 催化剂)	80.1	85.5	92.8	80.5	54.6	53.2	21.6
2#(常规高温 催化剂)	14.3	12.6	52.3	61.2	91.2	95.4	83.4
3#(实施例1)	88.3	92.1	94.3	94.5	94.7	95.8	93.2

[0075] 测试条件:空速10000h<sup>-1</sup>,NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>=1,1000ppmNO,5vol%O<sub>2</sub>

[0076] 表3氮氧化物的去除率(通入水汽和二氧化硫)

[0077]

催化剂 编号	各温度下的氮氧化物去除率%						
	120℃	150℃	200℃	250℃	300℃	370℃	450℃
1#(常规低温 催化剂)	78.2	84.3	91.6	78.4	52.1	51.4	19.8
2#(常规高温 催化剂)	15.2	13.6	52.7	62.4	90.5	94.7	82.5
3#(实施例1)	87.4	91.6	94.1	94.3	94.3	95.4	92.8

[0078] 测试条件:空速10000h<sup>-1</sup>,NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>=1,1000ppmNO,5vol%O<sub>2</sub>,1000ppmSO<sub>2</sub>,16vol%H<sub>2</sub>O

[0079] 在此,还需要说明的是,为了避免因不必要的细节而模糊了本发明,在附图中仅仅示出了与根据本发明的方案密切相关的结构和/或处理步骤,而省略了与本发明关系不大

的其他细节。

[0080] 最后,还需要说明的是,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。

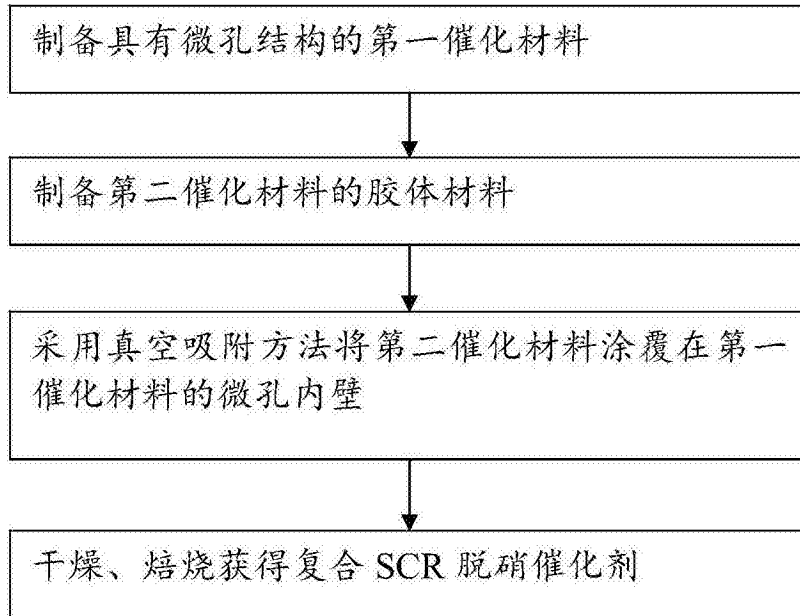


图1