



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101773824 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 201010109601. 8

B01D 53/56 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 02. 11

(56) 对比文件

(73) 专利权人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市浙大路 38 号

CN 101607203 A, 2009. 12. 23, 说明书实施
例、权利要求书 .

(72) 发明人 樊孝玉 田维 杨杭生 张孝彬

CN 101513612 A, 2009. 08. 26, 全文 .

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

CN 101011659 A, 2007. 08. 08, 说明书实施
例、权利要求书 .

代理人 韩介梅

审查员 付佳

(51) Int. Cl.

B01J 23/32 (2006. 01)

B01J 21/18 (2006. 01)

B01J 37/34 (2006. 01)

B01J 37/08 (2006. 01)

B01J 37/03 (2006. 01)

B01J 35/10 (2006. 01)

B01D 53/86 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种去除焚烧烟气中 NO_x 的催化剂其制备方法

(57) 摘要

本发明公开的去除焚烧烟气中 NO_x 的催化剂, 是以碳纳米管和二氧化钛为载体, 以锰的氧化物以及氧化铈为二元活性组分的催化剂。制备方法可以采用溶胶凝胶法、溶剂热法、或者共沉淀法。本发明的催化剂将碳纳米管和 TiO₂ 同时作为载体, 利用了 CNTs 优异的吸附性能和大的比表面积, 结合 TiO₂ 作为传统载体的优点, 并且以无毒无污染的 MnO_x 和 CeO_x 作为二元活性组分, 使得 CNTs 的吸附与 MnO_x 和 CeO_x 的催化发生协同作用, 降低了选择性催化反应的操作温度, 在 125℃ 时, 达到 99.5% 的 NO_x 脱除率。该催化剂可用于去除燃煤电厂、冶金工业、垃圾焚烧等高温过程中排放的 NO_x 大气污染物。

1. 一种去除焚烧烟气中 NO_x 的催化剂,其特征是该催化剂以碳纳米管和二氧化钛为载体,以锰的氧化物以及氧化铈为二元活性组分的催化剂,催化剂中活性组分占催化剂总质量的 5 ~ 50%,碳纳米管占总质量的 3 ~ 20%;上述锰的氧化物为 Mn_2O_3 和 MnO_2 ,氧化铈为 CeO_2 。

2. 制备权利要求 1 所述的去掉焚烧烟气中 NO_x 的催化剂的方法,其特征在于采用溶胶凝胶法,包括以下步骤:

1) 将 CNTs 超声分散在乙醇中,同时加入表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵,超声振荡,得 A 液,CNTs : 乙醇 : 十六烷基三甲基溴化铵的质量比为 2 ~ 10 : 200 ~ 700 : 1;

2) 将正钛酸丁酯溶于乙醇中,然后加入水解抑制剂醋酸,超声,得 B 液,正钛酸丁酯 : 乙醇 : 醋酸的体积比为 4 : 6 ~ 8 : 1;

3) 在超声振荡条件下,将醋酸锰、硝酸铈溶解于乙醇中,然后加入去离子水,得 C 液,醋酸锰 : 硝酸铈 : 乙醇 : 去离子水的质量比为 1 : 0.1 ~ 0.8 : 2 ~ 4 : 1 ~ 4,其中,去离子水为步骤 2) 中正钛酸丁酯体积的 0.25 倍;

4) 将 A 液缓慢倒入 B 液中,超声 30min,然后将混合溶液倒入 C 液中,继续超声至形成溶胶,将溶胶室温陈化 10 ~ 48h,并在 50 ~ 100°C 干燥,研磨后在惰性气氛保护下 350 ~ 550°C 煅烧 2 ~ 24h,冷却,再次研磨后得到催化剂。

3. 制备权利要求 1 所述的去掉焚烧烟气中 NO_x 的催化剂的制备方法,其特征在于采用溶剂热法,包括以下步骤:

1) 超声分散下,将正钛酸丁酯、醋酸溶解在乙醇中,配成 A 液体,正钛酸丁酯 : 乙醇 : 醋酸的体积比为 4 : 6 ~ 8 : 1;

2) 将醋酸锰、硝酸铈、乙醇、去离子水和硝酸混合配成 B 液体,醋酸锰 : 硝酸铈 : 乙醇 : 去离子水 : 硝酸的质量比为 1 : 0.1 ~ 0.8 : 2 ~ 4 : 1 ~ 4 : 0.02 ~ 0.1;

3) 将碳纳米管和表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵超声分散在乙醇中,配成 C 液体,CNTs : 乙醇 : 十六烷基三甲基溴化铵的质量比为 2 ~ 10 : 200 ~ 700 : 1;

4) 将 A 液体和 B 液体混合后,超声分散的同时滴加 C 液体,制成混合溶液;

5) 将混合溶液转移到带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中,在 230°C,2 ~ 6Mpa 的压力下反应 2 ~ 5 小时,抽滤洗净后在 50 ~ 100°C 烘干,研磨后在惰性气氛保护下 350 ~ 550°C 煅烧 2 ~ 24h,冷却,再次研磨后得到催化剂。

4. 制备权利要求 1 所述的去掉焚烧烟气中 NO_x 的催化剂的制备方法,其特征在于采用共沉淀法,包括以下步骤:

1) 将硝酸锰、硝酸铈、硫酸钛充分溶解在去离子水中,然后加入碳纳米管并超声分散,硝酸锰 : 硝酸铈 : 硫酸钛 : 碳纳米管 : 水的质量比为 2 ~ 10 : 1 ~ 8 : 20 ~ 100 : 2 ~ 10 : 400 ~ 1000;

2) 向溶液中滴加氨水并保持超声分散到不再产生沉淀为止;

3) 所得沉淀抽滤洗净后,在 50 ~ 100°C 烘干,研磨后在惰性气氛保护下 350 ~ 550°C 煅烧 2 ~ 24h,冷却,再次研磨后得到催化剂。

一种去除焚烧烟气中 NO_x 的催化剂其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可去除燃煤电厂、冶金工业、垃圾焚烧等高温过程中排放的二 NO_x 的催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 我国是以燃煤为主的发展中国家,随着经济的快速发展,燃煤造成的环境污染日趋严重,特别是燃煤烟气中的 NO_x,对大气的污染已成为一个不容忽视的问题。我国火电厂锅炉 NO_x 年排放量从 1987 年的 120.7 万吨~150.6 万吨,增加到 2000 年的 271.3 万吨~300.7 万吨。根据美国宇航局资助的 CHINA-MAP 项目,通过 PAINS-ASIA 模式检测了中国 29 个地区的污染物排放情况,结果表明,如果不加以控制,预计到 2020 年 NO_x 的排放将增加到 2660~2970 万吨。鉴于此。2003 年,我国颁布了《火电厂大气污染物排放标准》对火电厂烟气中的 NO_x 排放质量浓度最高限制为 450mg/m³,严于 650mg/m³ 的现行标准(对 III 时段 300MW 机组)。

[0003] 选择性催化还原法(SCR)具有高效性和实用性,已成为脱除 NO_x 领域的研究热点。SCR 装置可以直接布置在锅炉之后(高灰分烟气段布置),也可布置在电除尘器之后(低灰分烟气段)或烟气脱硫装置(尾部烟气段)之后。高灰段布置优点为从省煤器来的烟气在进入催化反应器之前不需要再加热,缺点是这段烟气含有燃烧过程中产生的所有飞灰和 SO₂,可使催化剂出现活性降低、寿命缩短的问题。低灰段布置虽没有粉尘的影响,但 SO₂ 的存在会引起同样的问题。尾部烟气段布置和前两种布置方式相比,进入 SCR 装置的烟气中粉尘和 SO₂ 的含量都很小,催化剂可在干净的环境下运行,故使用寿命延长(高粉尘型为 5 年左右,尾部烟气型为 10 年左右),而且便于布置。但是,由于目前成熟的 SCR 商业催化剂的运行温度一般在 300~400℃,大量的烟气需要加热,造成成本增加。国际上大多数燃煤电站 SCR 都采用高灰段布置,我国目前已建成或在建的 SCR 装置也都采用高灰段布置。要开发低灰段 SCR 系统,研制具有低温活性的催化剂是关键。

[0004] 催化剂的研究一直是 SCR 技术的研究热点。催化剂成本较高,大概占 SCR 总投资成本的 15%~20%。SCR 法脱硝催化剂按活性组分的不同可分为贵金属、金属氧化物和离子交换沸石分子筛三种。贵金属催化剂主要有 Pt、Pb、Rh、Ru 等。将这些贵金属负载在 Al₂O₃ 等不同的载体上制成的催化剂在 NO_x 选择性还原过程中表现出很高的活性,而且使用温度较低(低于 300℃),但由于贵金属催化剂成本高,难以推广应用。金属氧化物催化剂是催化剂研究领域最具吸引力的方向,以美国的 Bosch 为代表的学者对纯氧化钒(不用载体)和各种氧化物(Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、SiO₂ 等)作载体担载的氧化钒的活性进行了多方面的研究。结果表明,由于锐钛矿型 TiO₂ 和氧化钒之间具有良好的亲和性,表现出的活性和抗 SO₂ 毒性最好。最近的研究发现,锰氧化物具有较好的低温活性,成为一个研究的热点。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种去除焚烧烟气中 NO_x 的催化剂其制备方法。

[0006] 本发明的去除焚烧烟气中 NO_x 的催化剂,是以碳纳米管 (CNTs) 和二氧化钛为载体,以锰的氧化物以及氧化铈为二元活性组分的催化剂,催化剂中活性组分占催化剂总质量的 5 ~ 50%,碳纳米管占总质量的 3 ~ 20%。

[0007] 上述锰的氧化物为 Mn_2O_3 和 MnO_2 。氧化铈为 CeO_2 。所说的 NO_x 为 NO 和 NO_2 。

[0008] 制备去除焚烧烟气中 NO_x 的催化剂的方法,可以采用以下三种方法,溶胶凝胶法、溶剂热法、或者共沉淀法。其中,

[0009] 1. 溶胶凝胶法包括以下步骤:

[0010] 1) 将 CNTs 超声分散在乙醇中,同时加入表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵,超声振荡,得 A 液,CNTs : 乙醇 : 十六烷基三甲基溴化铵的质量比为 2 ~ 10 : 200 ~ 700 : 1;

[0011] 2) 将正钛酸丁酯溶于乙醇中,然后加入水解抑制剂醋酸,超声,得 B 液,正钛酸丁酯 : 乙醇 : 醋酸的体积比为 4 : 6 ~ 8 : 1;

[0012] 3) 在超声振荡条件下,将醋酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶解于乙醇中,然后加入去离子水,得 C 液,醋酸锰 : 硝酸铈 : 乙醇 : 去离子水的质量比为 1 : 0.1 ~ 0.8 : 2 ~ 4 : 1 ~ 4,其中,去离子水为步骤 2) 中正钛酸丁酯体积的 0.25 倍

[0013] 4) 将 A 液缓慢倒入 B 液中,超声 30min,然后将混合溶液倒入 C 液中,继续超声至形成溶胶,将溶胶室温陈化 10 ~ 48h 后,于 50 ~ 100°C 干燥,研磨后在氮气保护下 350 ~ 550°C 煅烧 2 ~ 24h,冷却,再次研磨后得到催化剂。

[0014] 2. 溶剂热法包括以下步骤:

[0015] 1) 超声分散下,将正钛酸丁酯、醋酸溶解在乙醇中,配成 A 液体,正钛酸丁酯 : 乙醇 : 醋酸的体积比为 4 : 6 ~ 8 : 1;

[0016] 2) 将醋酸锰、硝酸铈、乙醇、去离子水和硝酸混合配成 B 液体,醋酸锰 : 硝酸铈 : 乙醇 : 去离子水 : 硝酸的质量比为 1 : 0.1 ~ 0.8 : 2 ~ 4 : 1 ~ 40 : 0.02 ~ 0.1。

[0017] 3) 将碳纳米管和表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵超声分散在乙醇中,配成 C 液体,CNTs : 乙醇 : 十六烷基三甲基溴化铵的质量比为 2 ~ 10 : 200 ~ 700 : 0.1 ~ 1

[0018] 4) 将 A 液体和 B 液体混合后,超声分散的同时滴加 C 液体,制成混合溶液;

[0019] 5) 将混合溶液转移到带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中,在 230°C,2 ~ 6Mpa 的压力下反应 2 ~ 5 小时,滤洗净后在 50 ~ 100°C 烘干,研磨后在惰性气氛保护下 350 ~ 550°C 煅烧 2 ~ 24h,冷却,再次研磨后得到催化剂。

[0020] 3. 共沉淀法包括以下步骤:

[0021] 1) 将硝酸锰、硝酸铈、硫酸钛充分溶解在去离子水中,然后加入碳纳米管并超声分散,硝酸锰 : 硝酸铈 : 硫酸钛 : 碳纳米管 : 水的质量比为 2 ~ 10 : 1 ~ 8 : 20 ~ 100 : 2 ~ 10 : 400 ~ 1000;

[0022] 2) 向溶液中滴加氨水并保持超声分散到不再产生沉淀为止;

[0023] 3) 所得沉淀抽滤洗净后,在 50 ~ 100°C 烘干,研磨后在惰性气氛保护下 350 ~ 550°C 煅烧 2 ~ 24h,冷却,再次研磨后得到催化剂。

[0024] 本发明的有益效果在于:在气固多相催化反应中,气态物质首先被吸附在催化剂表面,然后完成催化过程,一般来说,在同等条件下,催化剂的表面积越大,其催化能力越强。本发明中采用碳纳米管和二氧化钛作为载体,比表面积测试表明此催化剂的比表面积 $240\text{m}^2/\text{g}$,碳纳米管具有比表面积大,以及吸附 NO_x 的特点;锰基、尤其铈基的催化剂具有优

良的低温 SCR 特性,呈现出多种氧化物状态,并呈现出不同的性能,并且对烟气中的二氧化硫和水蒸汽具有较强的抗毒能力。本发明的催化剂制备简单易操作,且对设备要求低,可用于去除 NO_x 污染物。

[0025] 本发明制备的催化剂,将 CNTs 和 TiO_2 同时作为载体,以锰的氧化物 MnO_x 和 CeO_2 作为活性组分,既保证了催化剂大的比表面积,又使得 CNTs 的吸附与 MnO_x 和 CeO_x 的催化发生协同作用,降低了 SCR 的操作温度,使得在 125°C 时达到 99.5% 的 NO_x 脱除率。

附图说明

[0026] 图 1 是催化剂 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-CNTs}$ 的能谱图。

具体实施方式

[0027] 实施例 1:

[0028] 将 0.5g 碳纳米管 (CNTs)、0.05g 十六烷基三甲基溴化铵超声分散在乙醇中,超声振荡,得 A 液;将 40ml 正钛酸丁酯溶于 60ml 乙醇中,然后加入 9ml 水解抑制剂醋酸,超声振荡,得 B 液;在超声振荡条件下,将 2.5g 醋酸锰和 1g 硝酸铈溶解于 20ml 乙醇中,然后加入 8ml 去离子水,得 C 液;将 A 液缓慢倒入 B 液中,超声 30min,然后倒入 C 液中,继续超声至形成溶胶。将溶胶室温陈化 24h 后,于 80°C 干燥,在氮气保护下 500°C 煅烧 4h,冷却,研磨后得到催化剂,其能谱图如图 1 所示,由图中相应的峰面积计算: CNTs 为 7.5wt%、Mn 为 9wt%、Ce 为 4.5wt% 的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-CNTs}$ 。

[0029] 取 8ml 本发明的催化剂加入 20wt% 的膨润土和适量水搅拌,涂于长为 11.2cm,宽为 4.1cm,厚为 0.1cm 的正反铝片上,将十块铝片插置于固定床反应器中进行催化测试, NO_x 和 NH_3 浓度分别约为 250ppm,同时以一定流量的 O_2+N_2 作为平衡气, O_2 为 6.64vol%。 NO_x 的浓度变化利用 $\text{NO-NO}_2\text{-NO}_x$ 分析仪 (Testo AG-testo350) 检测。反应从 50°C 开始,每隔 25°C 升温一次,直到 300°C 。对给定温度下的催化剂保温 45min 后测定的数据作为该温度下反应前后 NO_x 的浓度,得到脱 NO_x 的效率。在 100°C 和 150°C 时 NO_x 的脱除率均为 99.1%;在 125°C 时 NO_x 的脱除率为 99.5%。同样的入口混合气中加入一定浓度的 SO_2 后,反应从 100°C 开始,每隔 25°C 升温一次,直到 300°C 。对给定温度下的催化剂保温 45min 后测定的数据作为该温度下反应前后 NO_x 的浓度,得到脱 NO_x 的效率。当 NO_x , NH_3 , SO_2 浓度分别为 250ppm, 250ppm, 250ppm 时在 100°C 和 300°C 之间的所有测温点 NO_x 的脱除率均为 99.6%。

[0030] 实施例 2:

[0031] 将 0.5g 碳纳米管 (CNTs) 和 0.05g 十六烷基三甲基溴化铵超声分散在乙醇中,超声振荡,得 A 液;将 40ml 正钛酸丁酯溶于 60ml 乙醇中,然后加入 9ml 水解抑制剂醋酸,超声,得 B 液;将 2.5g 醋酸锰和 1g 硝酸铈溶解于 20ml 乙醇中,然后加入 10ml 去离子水,得 C 液。将 A 液缓慢倒入 B 液中,超声 30min,然后倒入 C 液中,将混合溶液转移到带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中,在 230°C , 45Mpa 的压力下反应 3 小时。抽滤洗净后于 60°C 干燥,在氮气保护下 450°C 煅烧 4h,冷却,研磨后得到 CNTs 约为 7.7wt%、Mn 约为 8.8wt%、Ce 约为 4.2wt% 的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-CNTs}$ 催化剂。

[0032] 取 8ml 本发明的催化剂加入 20wt% 的膨润土和适量水搅拌,涂于上述铝片上,将十块铝片插置于固定床反应器中进行催化测试, NO_x 和 NH_3 浓度分别约为 250ppm,同时以一

定流量的 O_2+N_2 作为平衡气, O_2 为 6.64vol%。 NO_x 的浓度变化利用 NO- NO_2 - NO_x 分析仪 (Testo AG-testo 350) 检测。反应从 50℃ 开始, 每隔 25℃ 升温一次, 直到 300℃。对给定温度下的催化剂保温 45min 后测定的数据作为该温度下反应前后 NO_x 的浓度, 得到脱 NO_x 的效率。在 175℃ 时 NO_x 的脱除率为 88.2% ; 在 200℃ 时 NO_x 的脱除率为 96.7% ; 在 225℃ 时 NO_x 的脱除率为 94.1%。

[0033] 实施例 3 :

[0034] 将 0.5g 碳纳米管 CNTs 超声分散在水中, 超声振荡, 得 A 液 ; 在超声振荡条件下, 将 2.5g 醋酸锰、1g 硝酸铈、3.2g 硫酸钛溶解于 20ml 乙醇中, 然后加入 40ml 去离子水, 得 B 液 ; 在超声振荡条件下, 将 A 和 B 两种溶液混合, 然后滴加氨水至不再生成沉淀。抽滤洗净后于 80℃ 干燥, 在氮气保护下 480℃ 煅烧 6h, 冷却, 研磨后得到 CNTs 约为 7.7wt%、Mn 约为 9.5wt%、Ce 约为 4.1wt% 的 MnO_x - CeO_2 / TiO_2 -CNTs 催化剂。

[0035] 取 8ml 本发明的催化剂加入 20wt% 的膨润土和适量水搅拌, 涂于上述铝片上, 将十块铝片插置于固定床反应器中进行催化测试, NO_x 和 NH_3 浓度分别约为 250ppm, 同时以一定流量的 O_2+N_2 作为平衡气, O_2 为 6.64vol%。 NO_x 的浓度变化利用 NO- NO_2 - NO_x 分析仪 (Testo AG-testo 350) 检测。反应从 50℃ 开始, 每隔 25℃ 升温一次, 直到 300℃。对给定温度下的催化剂保温 45min 后测定的数据作为该温度下反应前后 NO_x 的浓度, 得到脱 NO_x 的效率。在 175℃ 时 NO_x 的脱除率为 89.9% ; 在 200℃ 时 NO_x 的脱除率为 97.4% ; 在 225℃ 时 NO_x 的脱除率为 92.0%。

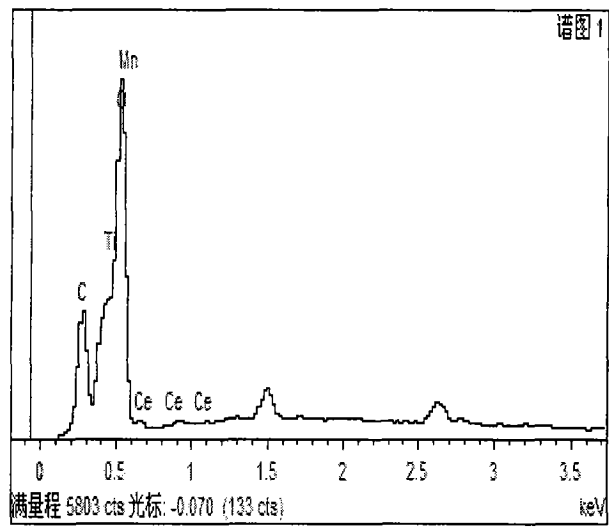


图 1