



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105289644 B

(45)授权公告日 2018.06.26

(21)申请号 201510772481.2

(22)申请日 2015.11.13

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105289644 A

(43)申请公布日 2016.02.03

(73)专利权人 华北电力大学

地址 102206 北京市昌平区回龙观镇北农
路2号华北电力大学

(72)发明人 陆强 黎方潜 藺卓玮 唐昊

马帅 董长青

(51)Int.Cl.

B01J 23/889(2006.01)

B01D 53/90(2006.01)

B01D 53/56(2006.01)

(56)对比文件

CN 104741114 A,2015.07.01,说明书第1页
第[0006]-[0009]段,第2页第[0011]-[0028]
段.

CN 102649077 A,2012.08.29,说明书第1页
第[0004]-[0006]段,第2页第[0020]-[0021]段.

CN 104998680 A,2015.07.13,说明书第2页
第[0011]-[0028]段.

WO 2011/032020 A2,2011.03.17,全文.

US 2010/0222205 A1,2010.09.02,全文.

Changcheng Zhou等.Influence of the
addition of transition metals (Cr, Zr,
Mo) on the properties.《Journal of Colloid
and Interface Science》.2012,第392卷(第4
期),319-324.

审查员 肖兴荣

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂及其制
备方法

(57)摘要

本发明属于环境保护与环境催化领域,具体
涉及一种平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂及其制
备方法。本发明所述催化剂是以纳米复合氧化物
Ce-ZrO₂为载体、锰氧化物为活性组分、氧化铁和
氧化钼为助催化剂,以等体积浸渍法经浸渍、干
燥、焙烧和粉碎制备得到的粉末型催化剂;将制
备得到的粉末型催化剂经硫酸酸化,再经混合、
辊压涂覆、压褶、剪切、干燥和焙烧,获得平板式
抗硫低温SCR脱硝催化剂。本发明所述催化抗剂在
80~150℃温度范围脱硝活性可达85~98%,且
具有优异的抗二氧化硫中毒性能。

1. 一种平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂,所述催化剂包括载体、活性组分、助催化剂和成型助剂;其特征在于,所述活性组分为锰氧化物、所述载体为Ce-ZrO₂复合氧化物载体、所述助催化剂为氧化铁和氧化钼、所述成型助剂为氧化硅;且各组分重量百分比分别为:锰氧化物6-15%,氧化铁1-5%,氧化钼3-8%,氧化硅3-10%和Ce-ZrO₂复合氧化物载体65-80%;且所述催化剂需经硫酸溶液酸化。

2. 根据权利要求1所述的一种平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂,其特征在于,所述Ce-ZrO₂复合氧化物载体中Ce:Zr摩尔质量比满足1:0.1~1:1。

3. 一种平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂的制备方法,包括如下步骤:

(1) Ce-ZrO₂复合氧化物载体的制备

将硝酸铈和去离子水按重量比1:(10~20)混合,在搅拌条件下得到澄清溶液;另量取氯氧化锆缓慢加入到上述硝酸铈溶液中,最终得到的Ce-ZrO₂复合氧化物,满足Ce:Zr摩尔质量比为1:0.1~1:1;在剧烈搅拌的条件下,缓慢滴加沉淀剂至上述溶液pH值达到9,得到氢氧化物沉淀并静置1~30h;然后对上述混合物过滤、洗涤、用AgNO₃溶液检测至无沉淀产生;最后干燥、焙烧,即得到纳米Ce-ZrO₂复合氧化物粉末;

(2) 粉末催化剂的制备

①采用等体积浸渍法在复合氧化物Ce-ZrO₂上负载活性组分和助催化剂:将乙酸锰、硝酸铁和仲钼酸铵各配成其盐溶液,需水量根据复合氧化物载体的吸水率计算;然后将盐溶液加入到复合氧化物载体中,超声处理并静置一段时间,而后对上述物料进行干燥、焙烧,得到一次焙烧的催化剂;

②将步骤①中得到的一次焙烧催化剂粉碎至微米级颗粒,按照等体积浸渍法,在其中加入质量含量为2%的硫酸水溶液,超声处理并静置一段时间,而后将物料干燥、焙烧、粉碎,得到粉末催化剂;

(3) 平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂的制备

取100-300重量份的粉末催化剂、80-200重量份的水、1-10重量份的有机粘结剂、2-20重量份的玻璃纤维和20-50重量份的硅溶胶置于混合器中进行混合并搅拌,得到催化剂膏体;然后将催化剂膏体置于不锈钢网板上,经辊压涂覆、压褶、剪切、干燥和焙烧,即可获得平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂。

4. 根据权利要求3所述的一种平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中沉淀剂为氨水。

5. 根据权利要求3所述的一种平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)、(2)、(3)中的干燥均为烘箱干燥,干燥温度为60-120℃,干燥时间为2-24h。

6. 根据权利要求3所述的一种平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)、(2)、(3)中的焙烧温度均为350-600℃。

7. 根据权利要求3所述的一种平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中所述有机粘结剂为羟丙基甲基纤维素或甲基纤维素。

8. 根据权利要求3所述的一种平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中所述硅溶胶中二氧化硅的质量含量为40%。

一种平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于环境保护与环境催化领域,具体涉及一种平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 氮氧化物(NO_x)是大气污染物之一,主要源于燃煤电厂、汽车尾气以及工业锅炉的排放。氮氧化物能引起酸雨、光化学烟雾等一系列破坏生态环境和危害人类健康的问题。因此有效控制NO_x排放是目前环保领域重点研究课题。其中,氨气选择性催化还原法(SCR)因其效率高、技术成熟成为应用最为广泛的脱硝技术。

[0003] 目前工业应用最多的SCR烟气脱硝催化剂是V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂催化剂,具有较高的脱硝活性和抗硫性。然而其活性温度较窄,只适用于300~400℃温度区间的烟气,因此SCR脱硝反应器需布置在省煤器和除尘器之间。但国内现有锅炉在该位置大多没有预留脱硝空间,给脱硝反应器的布置带来很大麻烦。故将脱硝装置放在除尘器或者脱硫装置后面(烟气温度<150℃),可以节约大量的锅炉改造费用。但商用SCR脱硝催化剂在<150℃的烟气中活性低,因此开发具有高活性的低温SCR脱硝催化剂是低温脱硝领域的核心。在开发的众多低温高活性脱硝催化剂中,锰系催化剂最受关注,如MnO_x(锰氧化物)/TiO₂、MnO_x(锰氧化物)/Al₂O₃等在100~150℃具有较高的脱硝活性,但这些催化剂抗二氧化硫中毒能力差,在烟气中很快就失去活性。同时,催化剂的存在将烟气中的二氧化硫氧化成三氧化硫,严重腐蚀管道设备。因此锰系脱硝催化剂在工业上应用还存在很大的局限性。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种活性高、抗硫中毒性能优异、适合80~150℃烟气的SCR脱硝催化剂及其制备方法。

[0005] 根据本发明的一方面,本发明提供了一种平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂,该催化剂可用于80~150℃烟气中氮氧化物的NH₃-SCR脱硝;所述催化剂包括载体、活性组分、助催化剂和成型助剂;其中,所述活性组分为锰氧化物、所述载体为Ce-ZrO₂复合氧化物载体、所述助催化剂为氧化铁和氧化钼、所述成型助剂为氧化硅。

[0006] 优选的,所述催化剂各组分重量百分比分别为锰氧化物6-15%,氧化铁1-5%,氧化钼3-8%,氧化硅3-10%,Ce-ZrO₂复合氧化物载体65-80%。

[0007] 更优选的,所述Ce-ZrO₂复合氧化物载体中Ce:Zr摩尔质量比满足1:0.1~1:1。

[0008] 根据本发明的另一方面,本发明提供了一种平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0009] (1) Ce-ZrO₂复合氧化物载体的制备

[0010] 将硝酸铈和去离子水按重量比1:(10~20)混合,在搅拌条件下得到澄清溶液;另量取氯化锆缓慢加入到上述硝酸铈溶液中,使最终得到的Ce-ZrO₂复合氧化物,满足Ce:Zr摩尔质量比为1:0.1~1:1;在剧烈搅拌的条件下,缓慢滴加沉淀剂至上述溶液pH值达到

9,得到氢氧化物沉淀并静置1~30h;然后对上述混合物过滤、洗涤、用AgNO₃溶液检测至无沉淀产生;最后干燥、焙烧,即得到纳米Ce-ZrO₂复合氧化物粉末;

[0011] (2) 粉末催化剂的制备

[0012] ①采用等体积浸渍法在复合氧化物Ce-ZrO₂上负载活性组分和助催化剂:将乙酸锰、硝酸铁和仲钼酸铵各配成其盐溶液,需水量根据复合氧化物载体的吸水率计算;然后将盐溶液加入到复合氧化物载体中,超声处理并静置一段时间,而后对上述物料进行干燥、焙烧,得到一次焙烧的催化剂;

[0013] ②将步骤①中得到的一次焙烧催化剂粉碎至微米级颗粒,按照等体积浸渍法,在其中加入质量含量为2%的硫酸水溶液,超声处理并静置一段时间,而后将物料干燥、焙烧、粉碎,得到粉末催化剂;

[0014] (3) 平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂的制备

[0015] 取100-300重量份的粉末催化剂、80-200重量份的水、1-10重量份的有机粘结剂、2-20重量份的玻璃纤维和20-50重量份的硅溶胶置于混合器中进行混合并搅拌,得到催化剂膏体;然后将催化剂膏体置于不锈钢网板上,经辊压涂覆、压褶、剪切、干燥和焙烧,即可获得平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂。

[0016] 优选的,所述步骤(1)中沉淀剂为氨水。

[0017] 优选的,所述步骤(1)、(2)、(3)中的干燥均为烘箱干燥,干燥温度为60-120℃,干燥时间为2-24h。

[0018] 优选的,所述步骤(1)、(2)、(3)中的焙烧温度均为350-600℃。

[0019] 优选的,所述步骤(3)中所述有机粘结剂为羟丙基甲基纤维素或甲基纤维素。

[0020] 优选的,所述步骤(3)中所述硅溶胶中二氧化硅的质量含量为40%。

[0021] 本发明的有益效果为:

[0022] 本发明采用纳米Ce-ZrO₂复合氧化物为载体,具有比表面积大和酸性位点多的特点;其中较大的比表面积和较多的酸性位点有利于催化剂对气态NH₃的吸附,从而促进脱硝反应的进行。一方面,CeO₂具有优良的储氧能力,使催化剂的氧化还原能力得到增强;而另一方面,CeO₂与二氧化硫反应极易生成稳定的硫酸盐,即不耐二氧化硫中毒。但是,本发明所述的Ce-ZrO₂复合氧化物既保留了CeO₂的部分催化效果,同时由于Ce-ZrO₂复合氧化物中并不是以单一CeO₂形式存在,因而能克服不耐二氧化硫中毒的缺点。

[0023] 为了提高催化剂的低温活性及耐硫中毒性能,本发明在催化剂中加入两种助催化剂,氧化铁和氧化钼。由于锰氧化物在低温下具有很强的氧化还原能力,锰容易与二氧化硫直接发生反应,导致锰原子的硫酸化,使催化剂活性降低。Fe和Mo的掺杂,一方面可以使MnO_x在载体表面分散更均匀,提高催化剂活性;另一方面可以减少二氧化硫在MnO_x上的吸附,抑制锰原子中心的硫酸化,提高催化剂的抗二氧化硫中毒能力。此外,本发明所述的催化剂经硫酸酸化,能进一步减少二氧化硫在催化剂上的吸附,大大提高其抗硫中毒性能。

[0024] 除了脱硝性能等化学性能以外,平板式催化剂的机械性能也是决定其品质的重要因素。本发明通过添加有机粘结剂、硅溶胶和玻璃纤维制得的平板式催化剂具有很强的机械性能以及较长的使用寿命。

具体实施方式

[0025] 本发明提供了一种平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂及制备方法,下面结合具体实施方式对本发明做进一步说明。

[0026] 实施例1

[0027] (1) 将434.0g硝酸铈溶于4400g去离子水中,在搅拌条件下得到澄清溶液;另量取128.8g氯化锆缓慢加入到上述硝酸铈溶液中;在剧烈搅拌的条件下,缓慢滴加氨水至pH值达到9,得到氢氧化物沉淀并静置24h;然后对上述混合物过滤、洗涤、用AgNO₃溶液检测至无沉淀产生;然后置于普通鼓风干燥箱中110℃下干燥12h、马弗炉中550℃下焙烧3h,即得到纳米Ce-ZrO₂复合氧化物粉末,其中,Ce:Zr摩尔质量比为1:0.4;

[0028] (2) ①分别将50.0g乙酸锰、62.5g硝酸铁和15.2g仲钼酸铵溶于40mL去离子水中,配成其盐溶液;然后按照乙酸锰、硝酸铁和仲钼酸铵的顺序将三种溶液加入到200g步骤(1)制备的复合氧化物载体中,超声处理并静置12h,而后将上述物料置于普通鼓风干燥箱中110℃下干燥12h、马弗炉中550℃下焙烧4h,得到一次焙烧的催化剂;

[0029] ②将步骤①中得到的一次焙烧催化剂粉碎至微米级颗粒,向其中加入质量含量为2%的硫酸水溶液100mL,超声处理并静置10h,而后将物料然后置于普通鼓风干燥箱中110℃下干燥12h、马弗炉中550℃下焙烧4h、粉碎,得到粉末催化剂;

[0030] (3) 取150g粉末催化剂、90g去离子水、4g甲基纤维素、4g玻璃纤维和25g硅溶胶置于混合器中进行混合并搅拌,得到催化剂膏体;然后将催化剂膏体置于不锈钢网板上,经辊压涂覆、压褶、剪切后,置于普通鼓风干燥箱中110℃下干燥12h、马弗炉中550℃下焙烧4h,获得平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂,其中催化剂各组分重量百分比为锰氧化物9.3%,氧化铁4.6%,氧化钼4.6%,氧化硅7.4%,Ce-ZrO₂复合氧化物载体74.1%。

[0031] 采用模拟烟气条件对该板式脱硝催化剂的性能进行评价,以NH₃为还原剂,典型烟气工况下:NO为500ppm,SO₂为300ppm,O₂为5%(v/v),H₂O为10%(v/v),氨氮比为1:1,N₂为平衡气,空速为1000h⁻¹,在反应温度为120℃时的脱硝效率分别为95.7%,并在随后的100h内稳定在92%左右。

[0032] 实施例2

[0033] (1) 将520.8g硝酸铈溶于6000g去离子水中,在搅拌条件下得到澄清溶液;另量取193.2g氯化锆缓慢加入到硝酸铈溶液中;在剧烈搅拌的条件下,缓慢滴加氨水至pH值达到9,得到氢氧化物沉淀并静置20h;然后对上述混合物过滤、洗涤、用AgNO₃溶液检测至无沉淀产生;然后置于普通鼓风干燥箱中110℃下干燥12h、马弗炉中550℃下焙烧3h,即得到纳米Ce-ZrO₂复合氧化物粉末,其中,Ce:Zr摩尔质量比为1:0.5;

[0034] (2) ①分别将75.8g乙酸锰、63.2g硝酸铁和30.1g仲钼酸铵溶于50mL去离子水中,配成其盐溶液;然后按照乙酸锰、硝酸铁和仲钼酸铵的顺序将三种溶液加入到240g步骤(1)制备的Ce-ZrO₂复合氧化物载体中,超声处理并静置10h,而后将上述物料置于普通鼓风干燥箱中110℃下干燥12h、马弗炉中550℃下焙烧4h,得到一次焙烧的催化剂;

[0035] ②将步骤①中得到的一次焙烧催化剂粉碎至微米级颗粒,向其中加入质量含量为2%的硫酸水溶液110mL,超声处理并静置12h,而后将物料然后置于普通鼓风干燥箱中110℃下干燥12h、马弗炉中550℃下焙烧4h、粉碎,得到粉末催化剂;

[0036] (3) 取200g粉末催化剂、120g去离子水、5g羟丙基甲基纤维素、4g玻璃纤维和30g硅溶胶置于混合器中进行混合并搅拌,得到催化剂膏体;然后将催化剂膏体置于不锈钢网板

上,经辊压涂覆、压褶、剪切后,置于普通鼓风干燥箱中110℃下干燥12h、马弗炉中550℃下焙烧4h,获得平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂,其中催化剂各组分重量百分比为锰氧化物11.6%,氧化铁3.7%,氧化钼7.3%,氧化硅6.5%,Ce-ZrO₂复合氧化物载体70.9%。

[0037] 采用模拟烟气条件对该板式脱硝催化剂的性能进行评价,以NH₃为还原剂,典型烟气工况下:NO为500ppm,SO₂为400ppm,O₂为5%(v/v),H₂O为10%(v/v),氨氮比为1:1,N₂为平衡气,空速为1000h⁻¹,在反应温度为150℃时的脱硝效率分别为96.2%,并在随后的120h内稳定在94%左右。

[0038] 实施例3

[0039] (1) 将607.6g硝酸铈溶于8000g去离子水中,在搅拌条件下得到澄清溶液;另量取360.6g氢氧化锆缓慢加入到硝酸铈溶液中;在剧烈搅拌的条件下,缓慢滴加氨水至pH值达到9,得到氢氧化物沉淀并静置24h;然后对上述混合物过滤、洗涤、用AgNO₃溶液检测至无沉淀产生;然后置于普通鼓风干燥箱中105℃下干燥12h、马弗炉中550℃下焙烧3h,即得到纳米Ce-ZrO₂复合氧化物粉末,其中,Ce:Zr摩尔质量比为1:0.8;

[0040] (2) ①分别将90.0g乙酸锰、56.3g硝酸铁和22.9g仲钼酸铵溶于58mL去离子水中,配成其盐溶液;然后按照乙酸锰、硝酸铁和仲钼酸铵的顺序将三种溶液加入到300g步骤(1)制备的Ce-ZrO₂复合氧化物载体中,超声处理并静置20h,而后将上述物料置于普通鼓风干燥箱中110℃下干燥12h、马弗炉中550℃下焙烧4h,得到一次焙烧的催化剂;

[0041] ②将步骤①中得到的一次焙烧催化剂粉碎至微米级颗粒,向其中加入质量含量为2%的硫酸水溶液105mL,超声处理并静置12h,而后将物料然后置于普通鼓风干燥箱中110℃下干燥12h、马弗炉中550℃下焙烧4h、粉碎,得到粉末催化剂;

[0042] (3) 取200g粉末催化剂、110g去离子水、5g甲基纤维素、3g玻璃纤维和26g硅溶胶置于混合器中进行混合并搅拌,得到催化剂膏体;然后将催化剂膏体置于不锈钢网板上,经辊压涂覆、压褶、剪切后,置于普通鼓风干燥箱中110℃下干燥12h、马弗炉中550℃下焙烧4h,获得平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂,其中催化剂各组分重量百分比为锰氧化物11.4%,氧化铁2.9%,氧化钼4.6%,氧化硅5.7%,Ce-ZrO₂复合氧化物载体75.4%。

[0043] 采用模拟烟气条件对该板式脱硝催化剂的性能进行评价,以NH₃为还原剂,典型烟气工况下:NO为500ppm,SO₂为400ppm,O₂为5%(v/v),H₂O为10%(v/v),氨氮比为1:1,N₂为平衡气,空速为1500h⁻¹,在反应温度为90℃时的脱硝效率分别为87.9%,并在随后的120h内稳定在85.2%左右。

[0044] 实施例4

[0045] (1) 将434g硝酸铈溶于6000g去离子水中,在搅拌条件下得到澄清溶液;另量取322g氢氧化锆缓慢加入到硝酸铈溶液中;在剧烈搅拌的条件下,缓慢滴加氨水至pH值达到9,得到氢氧化物沉淀并静置24h;然后对上述混合物过滤、洗涤、用AgNO₃溶液检测至无沉淀产生;然后置于普通鼓风干燥箱中105℃下干燥12h、马弗炉中550℃下焙烧3h,即得到纳米Ce-ZrO₂复合氧化物粉末,其中,Ce:Zr摩尔质量比为1:1;

[0046] (2) ①分别将83.4g乙酸锰、69.5g硝酸铁和27.1g仲钼酸铵溶于42mL去离子水中,配成其盐溶液;然后按照乙酸锰、硝酸铁和仲钼酸铵的顺序将三种溶液加入到200g步骤(1)制备的Ce-ZrO₂复合氧化物载体中,超声处理并静置20h,而后将上述物料置于普通鼓风干燥箱中110℃下干燥12h、马弗炉中550℃下焙烧4h,得到一次焙烧的催化剂;

[0047] ②将步骤①中得到的一次焙烧催化剂粉碎至微米级颗粒,向其中加入质量含量为2%的硫酸水溶液100mL,超声处理并静置12h,而后将物料然后置于普通鼓风干燥箱中110℃下干燥12h、马弗炉中550℃下焙烧4h、粉碎,得到粉末催化剂;

[0048] (3)取250g粉末催化剂、140g去离子水、6g羟丙基甲基纤维素、5g玻璃纤维和30g硅溶胶置于混合器中进行混合并搅拌,得到催化剂膏体;然后将催化剂膏体置于不锈钢网板上,经辊压涂覆、压褶、剪切后,置于普通鼓风干燥箱中110℃下干燥12h、马弗炉中550℃下焙烧4h,获得平板式抗硫低温SCR脱硝催化剂,其中催化剂各组分重量百分比为锰氧化物14.2%,氧化铁4.7%,氧化钼7.6%,氧化硅5.5%,Ce-ZrO₂复合氧化物载体68.0%。

[0049] 采用模拟烟气条件对该板式脱硝催化剂的性能进行评价,以NH₃为还原剂,典型烟气工况下:NO为500ppm,SO₂为400ppm,O₂为5%(v/v),H₂O为10%(v/v),氨氮比为1:1,N₂为平衡气,空速为1200h⁻¹,在反应温度为130℃时的脱硝效率分别为94.2%,并在随后的120h内稳定在92.3%左右。

[0050] 应理解,上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于供本领域技术人员了解本发明的内容并据以实施,并非具体实施方式的穷举,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的宗旨和范围,其均应涵盖在本发明权利要求范围中。