



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107913716 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(21)申请号 201711032656.1

(22)申请日 2017.10.30

(71)申请人 复旦大学

地址 200433 上海市杨浦区邯郸路220号

(72)发明人 唐幸福 陈俊道 高佳逸

(74)专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

代理人 陆飞 陆尤

(51)Int.Cl.

B01J 23/888(2006.01)

B01J 23/887(2006.01)

B01D 53/56(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种无毒中高温抗碱金属脱硝催化剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明属于大气污染控制技术领域,具体涉及一种无毒中高温抗碱金属脱硝催化剂及其制备方法和应用。本发明脱硝催化剂以二氧化钛为载体,以铈氧化物、铁氧化物、镍氧化物中的一种或多种为活性组分,以铈氧化物、钼氧化物和钨氧化物中的一种或多种为助剂。本发明脱硝催化剂在300~400℃和6,000~100,000h⁻¹空速的条件下,脱硝效率稳定在95%以上,N₂选择性高于92%,且在含有0~3000mg/m³的SO₂和5~20%H₂O的氮氧化物烟气下依旧保持90%以上,N₂选择性高于90%,具有强抗硫抗水能力,且该催化剂在负载0~400 μmol/g碱金属后活性基本不变,特别适用于电站锅炉等烟气的氮氧化物排放控制。

1. 一种无毒中高温抗碱金属脱硝催化剂,其特征在于,所述催化剂由载体、活性组分和助剂组成,其中,所述载体为二氧化钛,所述活性组分为镍氧化物、铁氧化物和铈氧化物中的一种或多种,所述助剂为钨氧化物、钼氧化物和铌氧化物中的一种或多种;以二氧化钛载体质量为基准,活性组分占载体质量的1~30%,助剂占载体质量的1~30%。

2. 如权利要求1所述的无毒新型中高温脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 将镍盐、铁盐和铈盐中的一种或多种溶于去离子水中,得到相应盐溶液;再加入适量 TiO_2 ,搅拌均匀,然后加入适量氨水,充分搅拌,沉淀,将沉淀物干燥;

(2) 然后将铌盐、钼盐和钨盐中的一种或多种溶于去离子水中,溶解后得到相应盐溶液;

(3) 将步骤(1)中干燥的沉淀物加入步骤(2)中的溶液,充分搅拌,于80~100℃条件下蒸干;

(4) 收集蒸干产物,并在250~650℃焙烧2~6小时,得到成品催化剂。

3. 根据权利要求2所述的无毒新型中高温脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:

所述镍盐为六水合氯化镍和六水合硫酸镍的一种或多种,其溶液中镍元素的浓度为0.001~0.1mol/L;所述铈盐为硫酸铈、硝酸铈和氯化铈中的一种或多种,其溶液中铈元素的浓度为0.001~1.0mol/L;所述铁盐为氯化亚铁、氯化铁和硝酸铁中的一种或多种,其溶液中铁元素的浓度为0.001~1.0mol/L;所述钨盐为偏钨酸铵、仲钨酸铵、钨酸钠和钨酸钾中的一种或多种,其溶液中钨元素的浓度为0.001~1.0mol/L;所述钼盐为二钼酸铵、四钼酸铵、七钼酸铵和八钼酸铵中的一种或多种,其溶液中钼元素的浓度为0.001~1.0mol/L;所述铌盐为氯化铌和草酸铌中的一种或多种,其溶液中铌元素的浓度为0.001~0.01mol/L。

4. 一种如权利要求1所述的无毒中高温抗碱金属脱硝催化剂在烟气的氮氧化物排放控制中的应用。

一种无毒中高温抗碱金属脱硝催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于大气污染控制技术领域,具体涉及一种无毒中高温抗碱金属脱硝催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 当前我国大气环境形势十分严峻,部分区域和城市大气灰霾现象突出,许多地区主要污染物排放量超过环境容量。在传统煤烟型污染尚未得到控制的情况下,以臭氧、细颗粒物(PM_{2.5})和酸雨等为特征的区域性复合型大气污染日益突出,区域内空气重污染现象大范围化且发生频次日益增多,严重制约社会经济的可持续发展,威胁人民群众的身体健康。我国主要大气污染物排放量巨大,2015年二氧化硫、氮氧化物排放总量分别为 1859.1万吨、1851.9 万吨,位居世界第一,均远超出环境承载能力,因而控制和治理氮氧化物的污染是目前我国环保领域的研究热点之一。因此,开发经济有效的、环境友好型的烟气脱硝技术成为我们目前面临的新挑战。

[0003] SCR(选择性催化还原法)是指在催化剂作用下,利用还原剂(液氨、尿素等)使氮氧化物还原为氮气和水的技术,其原理首先由Engelhard 公司发现并于1957 年申请专利,后来日本成功研制出V₂O₅/TiO₂催化剂,并分别于1977 年和1979 年在燃油和燃煤锅炉上成功投入商业应用。SCR是目前火电行业主流的脱硝技术之一,其装置结构简单,并且脱除效率高(可达90%以上)。

[0004] 催化剂是SCR技术的核心部分,决定了SCR系统的脱硝效率和经济性,其建设成本占烟气脱硝工程成本的20%以上,运行成本占30%以上。SCR法脱硝催化剂的活性温度窗口为300~420℃。如果反应温度太低,就会降低催化剂的活性,使脱硝效率下降;如果反应温度太高,NH₃容易被氧化,生成NO_x,影响脱硝效率。目前使用的脱硝催化剂由于使用了钒钛系物质,含有剧毒成分,其主要活性成分V₂O₅是一种剧毒物质,对人体的呼吸系统和皮肤会产生严重损害,长期接触可引起支气管炎、视力障碍、肾损害等,且该催化剂易受碱金属毒害失活。因此,开发一种无毒中高温抗碱金属脱硝催化剂具有较强的现实意义。

[0005] 与传统钒钨钼催化剂相比,铁基催化剂具有环境无害、抗SO₂和H₂O毒化作用强、脱硝成本低等优点,因此与传统的钒钨钼催化剂相比,铁基催化剂无疑将更加适用于电站锅炉等烟气的氮氧化物排放控制,但是单一铁基催化剂脱硝温度窗口较高较窄,需要进一步改进,因此开发一种新型无毒、廉价、高活性、高N₂选择性和抗硫抗水且抗碱金属的铁基中高温脱硝催化剂具有很强的现实意义。

[0006] 本发明铁基中高温抗碱金属脱硝催化剂以二氧化钛为载体,以铈氧化物、铁氧化物、镍氧化物中的一种或多种为活性组分,以铈氧化物、钼氧化物和钨氧化物中的一种或多种为助剂,在300~400℃和6,000~100,000h⁻¹空速的条件下,脱硝效率稳定在95%以上,N₂选择性高于92%,且具备强抗硫抗水抗碱金属能力,相较于传统VWTi催化剂,更适用于电站锅炉等烟气氮氧化物的排放控制。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种无毒中高温抗碱金属脱硝催化剂及其制备方法和应用,并解决传统钒钛催化剂具有生物毒性、易受碱金属中毒等问题,适用于电站锅炉等烟气的氮氧化物排放控制。

[0008] 本发明提供的无毒中高温抗碱金属脱硝催化剂,由载体、活性组分和助剂组成,其中,所述载体为二氧化钛,所述活性组分为镍氧化物、铁氧化物和铈氧化物中的一种或多种,所述助剂为钨氧化物、钼氧化物和铋氧化物中的一种或多种;以二氧化钛载体质量为基准,活性组分占载体质量的1~30%,助剂占载体质量的1~30%。

[0009] 本发明提供的所述的无毒中高温抗碱金属脱硝催化剂的制备方法,具体步骤如下:

(1) 将一定量的镍盐、铁盐和铈盐中的一种或多种溶于一定量的去离子水中,得到相应盐溶液;再加入适量 TiO_2 ,搅拌均匀,然后加入适量氨水,充分搅拌,沉淀,将沉淀物干燥;

(2) 然后将铋盐、钼盐和钨盐中的一种或多种溶于一定量的去离子水中,溶解后得到相应盐溶液;

(3) 加入上述干燥的沉淀物,充分搅拌,于 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 条件下蒸干;

(4) 收集蒸干产物,并在 $250\sim 650^\circ\text{C}$ 焙烧2~6小时,得到成品催化剂。

[0010] 其中,镍盐为六水合氯化镍和六水合硫酸镍的一种或多种,其溶液中镍元素的浓度为 $0.001\sim 0.1\text{mol/L}$;所述铈盐为硫酸铈、硝酸铈和氯化铈中的一种或多种,其溶液中铈元素的浓度为 $0.001\sim 1.0\text{mol/L}$;所述铁盐为氯化亚铁、氯化铁和硝酸铁中的一种或多种,其溶液中铁元素的浓度为 $0.001\sim 1.0\text{mol/L}$;所述钨盐为偏钨酸铵、仲钨酸铵、钨酸钠和钨酸钾中的一种或多种,其溶液中钨元素的浓度为 $0.001\sim 1.0\text{mol/L}$;所述钼盐为二钼酸铵、四钼酸铵、七钼酸铵和八钼酸铵中的一种或多种,其溶液中钼元素的浓度为 $0.001\sim 1.0\text{mol/L}$;所述铋盐为氯化铋和草酸铋中的一种或多种,其溶液中铋元素的浓度为 $0.001\sim 0.01\text{mol/L}$ 。

[0011] 本发明无毒中高温抗碱金属脱硝催化剂的优点是:在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 和 $6,000\sim 100,000\text{h}^{-1}$ 空速的条件下,脱硝效率稳定在95%以上, N_2 选择性高于92%,且在含有 $0\sim 3000\text{mg/m}^3$ 的 SO_2 和5~20% H_2O 的氮氧化物烟气下依旧保持90%以上, N_2 选择性高于90%,具有强抗硫抗水能力,且该催化剂在负载 $0\sim 400\mu\text{mol/g}$ 碱金属后活性基本不变,特别适用于电站锅炉等烟气的氮氧化物排放控制。

具体实施方式

[0012] 下面通过具体实施例对本发明作进一步详细说明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件,或按照制造厂商所建议的条件。

[0013] 实施例1:

1 催化剂的制备:

(1) 向100 mL去离子水中依次加入 0.01mol 六水硝酸亚铈、 0.04mol 九水硝酸铁,充分搅拌溶解,再向其中加入 10gTiO_2 ,搅拌均匀,然后加入 10mL 25%氨水,充分搅拌沉淀,抽滤洗涤干燥;

(2)向200 mL去离子水中依次加入0.001mol草酸铋、0.001mol偏钨酸铵,充分搅拌溶解形成混合溶液;

(3)将步骤(1)中沉淀物加入步骤(2)中溶液,100℃搅拌蒸干;

(4)收集蒸干产物并在500℃焙烧3小时,得到成品催化剂。

[0014] 2. 催化剂的性能测试:取0.5 g已制备的催化剂放入固定床石英管反应器,石英管内径=0.8 cm,模拟烟气由NO、NH₃、O₂和N₂组成,其中NO 500 ppm、NH₃ 500 ppm、O₂ 3%,空速40,000 h⁻¹,反应温度300~400 °C,反应尾气用Antaris IGS气体分析仪在线检测。在该测试条件下,催化剂的脱硝效率稳定在95%以上,N₂选择性在96%以上。

[0015] 3. 催化剂抗水抗硫性能测试:模拟烟气中额外加入SO₂和H₂O,使得SO₂浓度为1,500 mg/m³,H₂O体积为10%,其他测试条件不变。在该测试条件下,催化剂的脱硝效率依然稳定在92%以上,N₂选择性在97%以上。

[0016] 4. 催化剂抗金属性能测试:取0.5 g已负载200μmol/g KCl的催化剂放入固定床石英管反应器,石英管内径=0.8 cm,模拟烟气由NO、NH₃、O₂和N₂组成,其中NO 500 ppm、NH₃ 500 ppm、O₂ 3%,空速40,000 h⁻¹,反应温度300~400 °C,反应尾气用Antaris IGS气体分析仪在线检测。在该测试条件下,催化剂的脱硝效率稳定在93%以上,N₂选择性在96%以上。

[0017] 实施例2:

1. 催化剂的制备:

(1)向100 mL去离子水中依次加入0.001mol 六水硝酸镍、0.04mol九水硝酸铁,充分搅拌溶解,再向其中加入10g TiO₂,搅拌均匀,然后加入10mL 25%氨水,充分搅拌沉淀,抽滤洗涤干燥;

(2)向200 mL去离子水中依次加入0.001mol草酸铋、0.004mol七钨酸铵,充分搅拌溶解形成混合溶液;

(3)将步骤(1)中沉淀物加入到步骤(2)中溶液,100℃搅拌蒸干;

(4)收集蒸干产物并在550℃焙烧3小时,得到成品催化剂。

[0018] 2. 催化剂的性能测试:取0.5 g已制备的催化剂放入固定床石英管反应器,石英管内径=0.8 cm,模拟烟气由NO、NH₃、O₂和N₂组成,其中NO 500 ppm、NH₃ 500 ppm、O₂ 3%,空速40,000 h⁻¹,反应温度300~400 °C,反应尾气用Antaris IGS气体分析仪在线检测。在该测试条件下,催化剂的脱硝效率稳定在96%以上,N₂选择性在98%以上。

[0019] 3. 催化剂抗水抗硫性能测试:模拟烟气中额外加入SO₂和H₂O,使得SO₂浓度为1,500 mg/m³,H₂O体积为20%,其他测试条件不变。在该测试条件下,催化剂的脱硝效率依然稳定在93%以上,N₂选择性在97%以上。

[0020] 4. 催化剂抗金属性能测试:取0.5 g已负载100μmol/g K₂SO₄的催化剂放入固定床石英管反应器,石英管内径=0.8 cm,模拟烟气由NO、NH₃、O₂和N₂组成,其中NO 500 ppm、NH₃ 500 ppm、O₂ 3%,空速40,000 h⁻¹,反应温度300~400 °C,反应尾气用Antaris IGS气体分析仪在线检测。在该测试条件下,催化剂的脱硝效率稳定在95%以上,N₂选择性在96%以上。

[0021] 实施例3:

1. 催化剂的制备:

(1)向100 mL去离子水中依次加入0.001mol 六水硝酸镍、0.04mol九水硝酸铁、0.005mol氯化铈,充分搅拌溶解,再向其中加入10g TiO₂,搅拌均匀,然后加入12mL 25%氨

水,充分搅拌沉淀,抽滤洗涤干燥;

(2)向200 mL去离子水中依次加入0.001mol七钼酸铵、0.004mol偏钨酸铵,充分搅拌溶解形成混合溶液;

(3)将步骤(1)中沉淀物加入步骤(2)中溶液,100℃搅拌蒸干;

(4)收集蒸干产物并在600℃焙烧3小时,得到成品催化剂。

[0022] 2. 催化剂的性能测试:取0.5 g已制备的催化剂放入固定床石英管反应器,石英管内径=0.8 cm,模拟烟气由NO、NH₃、O₂和N₂组成,其中NO 500 ppm、NH₃ 500 ppm、O₂ 3%,空速40,000 h⁻¹,反应温度300~400℃,反应尾气用Antaris IGS气体分析仪在线检测。在该测试条件下,催化剂的脱硝效率稳定在95%以上,N₂选择性在96%以上。

[0023] 3. 催化剂抗水抗硫性能测试:模拟烟气中额外加入SO₂和H₂O,使得SO₂浓度为800 mg/m³,H₂O体积为5%,其他测试条件不变。在该测试条件下,催化剂的脱硝效率依然稳定在95%以上,N₂选择性在97%以上。

[0024] 4. 催化剂抗金属性能测试:取0.5 g已负载150μmol/g K₂SO₄的催化剂放入固定床石英管反应器,石英管内径=0.8 cm,模拟烟气由NO、NH₃、O₂和N₂组成,其中NO 500 ppm、NH₃ 500 ppm、O₂ 3%,空速40,000 h⁻¹,反应温度300~400℃,反应尾气用Antaris IGS气体分析仪在线检测。在该测试条件下,催化剂的脱硝效率稳定在93%以上,N₂选择性在97%以上。

[0025] 实施例4:

1. 催化剂的制备:

(1)向100 mL去离子水中依次加入0.005 mol 六水硫酸镍、0.03 mol九水硝酸铁、0.001 mol硝酸铈,充分搅拌溶解,再向其中加入10g TiO₂,搅拌均匀,然后加入12mL 25%氨水,充分搅拌沉淀,抽滤洗涤干燥;

(2)向200 mL去离子水中依次加入0.005 mol七钼酸铵、0.004mol草酸铈,充分搅拌溶解形成混合溶液;

(3)将步骤(1)中沉淀物加入步骤(2)中溶液,100℃搅拌蒸干;

(4)收集蒸干产物并在450℃焙烧4小时,得到成品催化剂。

[0026] 2. 催化剂的性能测试:取0.5 g已制备的催化剂放入固定床石英管反应器,石英管内径=0.8 cm,模拟烟气由NO、NH₃、O₂和N₂组成,其中NO 500 ppm、NH₃ 500 ppm、O₂ 3%,空速40,000 h⁻¹,反应温度300~400℃,反应尾气用Antaris IGS气体分析仪在线检测。在该测试条件下,催化剂的脱硝效率稳定在97%以上,N₂选择性在95%以上。

[0027] 3. 催化剂抗水抗硫性能测试:模拟烟气中额外加入SO₂和H₂O,使得SO₂浓度为2,700 mg/m³,H₂O体积为10%,其他测试条件不变。在该测试条件下,催化剂的脱硝效率依然稳定在92%以上,N₂选择性在96%以上。

[0028] 4. 催化剂抗金属性能测试:取0.5 g已负载50μmol/g K₂CO₃的催化剂放入固定床石英管反应器,石英管内径=0.8 cm,模拟烟气由NO、NH₃、O₂和N₂组成,其中NO 500 ppm、NH₃ 500 ppm、O₂ 3%,空速40,000 h⁻¹,反应温度300~400℃,反应尾气用Antaris IGS气体分析仪在线检测。在该测试条件下,催化剂的脱硝效率稳定在95%以上,N₂选择性在97%以上。