

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102553572 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 11

(21) 申请号 201010612378. 9

(22) 申请日 2010. 12. 29

(71) 申请人 中国科学院广州能源研究所

地址 510640 广东省广州市天河区五山能源
路 2 号

(72) 发明人 冯自平 王在华 陈金发 黎涛
于亮 宋文吉 罗俊杰

(74) 专利代理机构 广州科粤专利商标代理有限
公司 44001

代理人 莫瑶江

(51) Int. Cl.

B01J 23/34 (2006. 01)

B01D 53/90 (2006. 01)

B01D 53/56 (2006. 01)

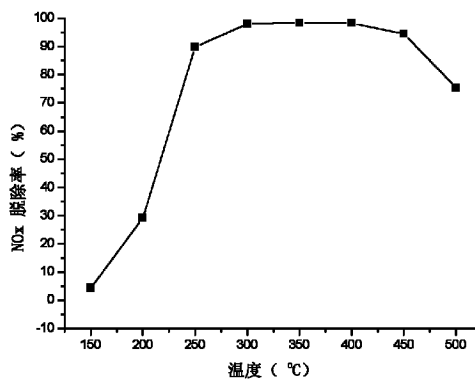
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种宽活性温度窗口的 SCR 催化剂及其制备方法

(57) 摘要

发明提供了一种宽活性温度窗口的 SCR 催化剂,用于固定源和移动源脱硝。本发明还提供了该催化剂的制备方法。该催化剂以锐钛矿型二氧化钛为载体,氧化铈和氧化锰为活性组分,氧化铈含量为催化剂质量百分含量的 1-20%,氧化锰含量为催化剂质量百分含量的 1-20%。本发明催化剂以锐钛矿型二氧化钛为载体,以铈锰氧化物为活性组分,不采用有毒性的活性组分 V_2O_5 ,减轻了对环境的污染,具备了在较宽活性温度窗口内高效催化净化氮氧化物的性能,适应更严格的排放法规要求,在 200-500℃ 范围内,氮氧化物的脱除率达到 90% 以上。该催化剂可用于净化处理固定源和移动源排放的废气中的氮氧化物,如柴油车尾气 NO_x 处理以及固定源燃煤电厂的脱硝装置。



1. 一种宽活性温度窗口的 SCR 催化剂,其特征在于,该催化剂以锐钛矿型二氧化钛为载体,氧化铈和氧化锰为活性组分,氧化铈含量为催化剂质量百分含量的 1-20%,氧化锰含量为催化剂质量百分含量的 1-20%。

2. 如权利要求 1 所述的宽活性温度窗口的 SCR 催化剂,其特征在于,所述氧化铈以铈的可水溶性盐的形式加入,氧化锰以锰的可水溶性盐形式加入。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的宽活性温度窗口的 SCR 催化剂,其特征在于,所述氧化铈以硝酸铈或者醋酸铈的形式加入,所述氧化锰以硝酸锰或者醋酸锰的形式加入。

4. 权利要求 1 所述的宽活性温度窗口的 SCR 催化剂的制备方法,其特征在于,该方法按以下步骤进行:

1) 分别将铈盐和锰盐溶于去离子水中,其中铈盐以氧化铈计算占催化剂总质量的 1-20%,锰盐以氧化锰计算占催化剂总质量的 1-20%,然后将两者搅拌混合均匀;

2) 将锐钛矿型 TiO_2 粉末浸渍于上述铈锰混合溶液中,其占催化剂总质量的 60-98%;

3) 搅拌 0.5-2h,然后 70-90℃下搅拌蒸干,置于 100℃烘箱中烘干过夜,400-600℃空气中焙烧 3-5h,研磨后得宽活性温度窗口的 SCR 催化剂。

5. 根据权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于所述的铈盐选自硝酸铈或者醋酸铈,锰盐选自硝酸锰或者醋酸锰。

一种宽活性温度窗口的 SCR 催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂技术领域,尤其涉及一种宽活性温度窗口的 SCR 催化剂及其制备方法,具体是宽活性温度窗口的铈锰钛系 SCR 催化剂。

技术背景

[0002] 随着现代工业的发展和汽车数量的日益增加,人类向大气中排放的 NO_x 越来越多,NO_x 污染已经成为一个日益严重的全球性问题。NO_x 作为大气主要污染物之一,包括 NO、NO₂、N₂O、N₂O₃ 和 N₂O₄ 等,主要以 NO 和 NO₂ 的形式存在,其中 NO 约占 NO_x 总量的 95%。全球每年排入大气的 NO_x 中的 90% 以上来源于煤、石油、天然气等石化燃料的燃烧过程。它会导致温室效应、臭氧层破坏和酸雨形成。

[0003] NO_x 排放控制分为固定源烟气脱硝和移动源 NO_x 排放控制。我国是世界上最大的煤炭生产和消耗国,也是世界上少数几个以煤炭为主要能源的国家之一(煤约占一次能源的 70% 以上)。预计在今后 50 年内,我国以煤炭为主的能源结构不会发生显著变化。这种独特的一次能源结构决定了燃煤火力发电在我国电力工业中长期占据主导地位,这就决定了对燃煤电厂为主的固定源 NO_x 排放控制仍是我国对 NO_x 治理的主要方面。此外,近年来我国机动车产业的迅猛发展也带来了日益突出的机动车尾气污染问题,柴油车 NO_x 排放控制也将是我国未来 NO_x 排放控制重点内容之一。

[0004] 目前,选择性催化还原技术(Selective Catalytic Reduction, SCR) 被视为 NO_x 催化净化最为有效的方法之一。其原理是在催化剂的作用下,通过添加合适的还原剂将 NO_x 选择性的还原为无毒害的 N₂, 实现 NO_x 催化脱除,其中氨的选择性催化还原是应用最为广泛的烟气脱硝技术,并被视为最有希望实际应用于重型柴油机尾气 NO_x 净化技术之一。

[0005] SCR 技术的核心是开发具有高活性、热稳定以及良好耐久性的催化剂,被研究最多的是贵金属、金属氧化物以及分子筛催化剂,其中,以 V₂O₅ 为活性组分的钒基催化剂显示出较好的催化性能,并已经成功投入商业应用,该催化剂在 300-400℃ 有较高的催化活性,而且具有较好的抗 H₂O 和 SO₂ 中毒性能。但该催化剂也存在一定的问题:一是温度窗口窄,仅在 300-400℃ 范围内具有较高活性,低温活性差;二是高温选择性和热稳定性差,高温时副产物 N₂O 生成量明显增多;三是钒的大量使用对人体健康和环境均不利。

发明内容

[0006] 为了克服现有技术中存在的上述问题,本发明的目的是提供一种宽活性温度窗口的 SCR 催化剂,用于固定源和移动源脱硝,具有无毒性和活性温度窗口宽的特点,其在 200-500℃ 温度范围内可实现高效催化脱除氮氧化物。

[0007] 本发明的另一目的是提供上述宽活性温度窗口 SCR 催化剂的制备方法。

[0008] 本发明宽活性温度窗口的 SCR 催化剂,以锐钛矿型二氧化钛为载体、氧化铈和氧化锰为活性组分,其中氧化铈和氧化锰分别占催化剂质量的 1-20%,其余 60-98% 为载体锐钛矿型二氧化钛。

[0009] 所述氧化铈以铈的可水溶性盐的形式加入,氧化锰以锰的可水溶性盐形式加入。优选的是:所述氧化铈以硝酸铈或者醋酸铈的形式加入,所述氧化锰以硝酸锰或者醋酸锰的形式加入。

[0010] 本发明催化剂的制备方法按以下步骤进行:

[0011] 1) 分别将铈盐和锰盐溶于去离子水中,其中铈盐以氧化铈计算占催化剂总质量的1-20%,锰盐以氧化锰计算占催化剂总质量的1-20%,然后将两者搅拌混合均匀;

[0012] 2) 将锐钛矿型 TiO_2 粉末浸渍于上述铈锰混合溶液中,其占催化剂总质量的60-98%;

[0013] 3) 搅拌0.5-2h,然后70-90℃下搅拌蒸干,置于100℃烘箱中烘干过夜,400-600℃空气中焙烧3-5h,研磨后得宽活性温度窗口的SCR催化剂。

[0014] 所述的铈盐选自硝酸铈或者醋酸铈,锰盐选自硝酸锰或者醋酸锰。

[0015] 本发明催化剂以锐钛矿型二氧化钛为载体,以铈锰氧化物为活性组分,不采用有毒性的活性组分 V_2O_5 ,减轻了对环境的污染,具备了在较宽活性温度窗口内高效催化净化氮氧化物的性能,适应更严格的排放法规要求,在200-500℃范围内,氮氧化物的脱除率达到90%以上。该催化剂可用于净化处理固定源和移动源排放的废气中的氮氧化物,如柴油车尾气 NO_x 处理以及固定源燃煤电厂的脱硝装置。

附图说明

[0016] 图1是采用本发明催化剂对典型组分混合气体进行催化还原处理时氮氧化物脱除率与温度之间的关系图。

具体实施方式

[0017] 下面结合实施例对本发明做进一步说明:

[0018] 本发明使用的二氧化钛是自制的锐钛矿型二氧化钛。使用的铈盐为硝酸铈或者醋酸铈,使用的锰盐为硝酸锰或者醋酸锰。

[0019] 实施例一

[0020] 将2.5227g六水硝酸铈溶于500ml去离子水中,再将2.8191g四水醋酸锰溶于500ml去离子水中,然后将两份溶液搅拌混合均匀得到溶液A。然后称取98g锐钛矿型二氧化钛浸渍于溶液A中,搅拌2h。然后在80℃下搅拌蒸干,并在100℃烘箱中干燥过夜。然后在马弗炉中500℃焙烧5h,研磨后得铈锰含量分别为1%的宽活性温度窗口的SCR催化剂。

[0021] 实施例二

[0022] 将25.2272g六水硝酸铈溶于500ml去离子水中,再将28.1905g四水醋酸锰溶于500ml去离子水中,然后将两份溶液搅拌混合均匀得到溶液A。然后称取80g锐钛矿型二氧化钛浸渍于溶液A中,搅拌2h。然后在80℃下搅拌蒸干,并在100℃烘箱中干燥过夜。然后在马弗炉中500℃焙烧5h,研磨后得铈锰含量分别为10%的宽活性温度窗口的SCR催化剂。

[0023] 实施例三

[0024] 将50.4544g六水硝酸铈溶于500ml去离子水中,再将56.3810g四水醋酸锰溶于500ml去离子水中,然后将两份溶液搅拌混合均匀得到溶液A。然后称取60g锐钛矿型二氧

化钛浸渍于溶液 A 中, 搅拌 2h。然后在 80℃ 下搅拌蒸干, 并在 100℃ 烘箱中干燥过夜。然后在马弗炉中 500℃ 焙烧 5h, 研磨后得铈锰含量分别为 20% 的宽活性温度窗口的 SCR 催化剂。

[0025] 实施例四

[0026] 将 2.3652g 五水醋酸铈溶于 500ml 去离子水中, 再将 2.8871g 四水硝酸锰溶于 500ml 去离子水中, 然后将两份溶液搅拌混合均匀得到溶液 A。然后称取 98g 锐钛矿型二氧化钛浸渍于溶液 A 中, 搅拌 2h。然后在 80℃ 下搅拌蒸干, 并在 100℃ 烘箱中干燥过夜。然后在马弗炉中 500℃ 焙烧 5h, 研磨后得铈锰含量分别为 1% 的宽活性温度窗口的 SCR 催化剂。

[0027] 实施例五

[0028] 将 23.6516g 五水醋酸铈溶于 500ml 去离子水中, 再将 28.8714g 四水硝酸锰溶于 500ml 去离子水中, 然后将两份溶液搅拌混合均匀得到溶液 A。然后称取 80g 锐钛矿型二氧化钛浸渍于溶液 A 中, 搅拌 2h。然后在 80℃ 下搅拌蒸干, 并在 100℃ 烘箱中干燥过夜。然后在马弗炉中 500℃ 焙烧 5h, 研磨后得铈锰含量分别为 10% 的宽活性温度窗口的 SCR 催化剂。

[0029] 实施例六

[0030] 将 47.3032g 五水醋酸铈溶于 500ml 去离子水中, 再将 57.7428g 四水硝酸锰溶于 500ml 去离子水中, 然后将两份溶液搅拌混合均匀得到溶液 A。然后称取 60g 锐钛矿型二氧化钛浸渍于溶液 A 中, 搅拌 2h。然后在 80℃ 下搅拌蒸干, 并在 100℃ 烘箱中干燥过夜。然后在马弗炉中 500℃ 焙烧 5h, 研磨后得铈锰含量分别为 20% 的宽活性温度窗口的 SCR 催化剂。

[0031] 催化活性检测

[0032] 在固定床反应器中装入 1ml 催化剂样品, 并将反应器放入加热炉中; 通入 1000ppm 的 NO_x, 1000ppm 的 NH₃ 和 5% O₂, 氮气作为平衡气, 空速为 48000h⁻¹, 室温下吹扫稳定 1h。升温至设定温度点, 反应稳定 1h 后, 通过烟气分析仪, 采集浓度数据, 并计算在该温度点的 NO_x 转化率。在 150–500℃ (50℃ 为间隔) 温度范围内对催化剂进行活性评价。典型催化剂样品的氮氧化物脱除率与温度的关系如图 1 所示。从图 1 可以看出, 在 250–450℃ 温度范围内, NO_x 的脱除率可以达到 90% 以上, 较传统催化剂的 300–400℃ 的温度窗口, 有较大幅度的提升, 能更好的满足实际应用的需要。

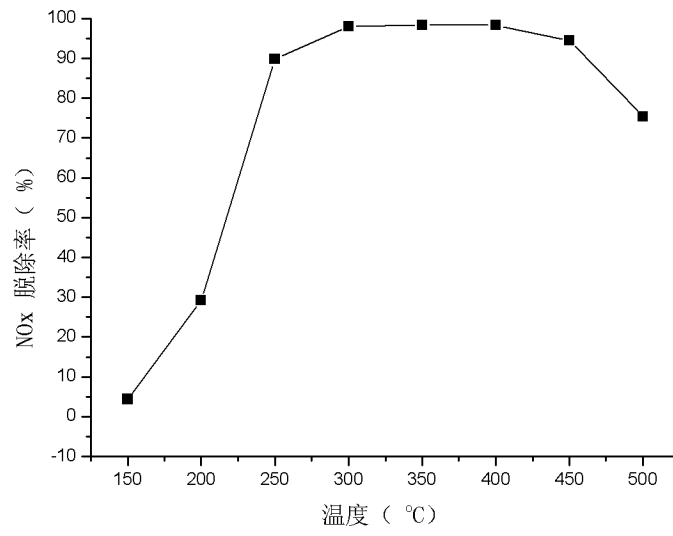


图 1