

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510031743.6

[51] Int. Cl.

B01J 23/34 (2006.01)
B01J 23/889 (2006.01)
B01D 53/56 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年9月23日

[11] 授权公告号 CN 100542670C

[22] 申请日 2005.6.24

[21] 申请号 200510031743.6

[73] 专利权人 湘潭大学

地址 411105 湖南省湘潭市羊牯塘湘潭大学
化学工学院

[72] 发明人 童志权 刘 炜 伍 斌

[56] 参考文献

US4259303A 1981.3.31

CN1356162A 2002.7.3

CN1126146A 1996.8.21

JP6-15175A 1994.1.25

审查员 代玲莉

[74] 专利代理机构 长沙市融智专利事务所
代理人 颜 勇

权利要求书1页 说明书5页

[54] 发明名称

一种烟气脱硝中的低温多组分催化剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及用于 NH_3 选择性催化还原 (SCR) NO_x 的一种烟气脱硝中低温多组分催化剂及其制备方法, 本催化剂以锰的氧化物为活性组分, 二氧化钛为载体, 另加入两种或两种以上变价金属铁或铜或钒或铈或铬的氧化物作为催化剂助剂。本方法制备的活性最好的催化剂在 100°C 时 SCR 活性高达 95% 以上, 120°C 时的活性接近 100%。并且有很好的抗 SO_2 和 H_2O 中毒能力, 120°C 反应温度条件下, 单独加入 SO_2 对其活性几乎没有影响, 单独加入 12.4% 的 H_2O 后, NO 的转化率也能长时间保持在 90% 左右, 即使在同时存在 2000×10^{-6} 左右的 SO_2 和 4.3% 的 H_2O 两种毒化组分的情况下其活性也能长期保持在 81% 左右。因此, 此 SCR 低温多组分催化剂具有很好的工业应用前景。

1、一种烟气脱硝中的低温多组分催化剂，其特征在于，以锰的氧化物为活性组分，二氧化钛为载体，选自变价金属铁、铜、钒、铈、铬中的两种以上的氧化物为催化剂助剂，其中锰占催化剂总重量的1%~15%，锰与所述的变价金属的摩尔比例为0.1~2.6。

2、根据权利要求1所述的一种烟气脱硝中的低温多组分催化剂，其特征在于，其中锰占催化剂总重量的为1%~12%，锰与所述变价金属的摩尔比例为0.1~2.0。

3、一种烟气脱硝中的低温多组分催化剂的制备方法，其特征在于，

1)、取锰的硝酸盐或醋酸盐和二氧化钛均匀混合于水溶液中，另外再加入选自变价金属铁、铜、钒、铈、铬中的两种以上的硝酸盐或醋酸盐，锰与所述的变价金属的摩尔比例为0.1~2.6；

2)、静置1~4h后放入烘箱中，在80~120℃的温度下干燥；

3)、然后在空气中煅烧，煅烧温度为300~800℃；

4)、冷却后研磨过筛，所得催化剂中，其中锰占催化剂总重量的1%~15%。

4、根据权利要求3所述的一种烟气脱硝中的低温多组分催化剂的制备方法，其特征在于，其中锰占催化剂总重量的1%~12%，锰与所述的变价金属的摩尔比例为0.1~2.0。

一种烟气脱硝中的低温多组分催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种烟气脱硝中用于 NH_3 选择性催化还原 (SCR) NO_x 的低温多组分催化剂及其制备方法。

背景技术

氮氧化物 (NO_x) 是大气环境的主要污染物之一。国外经验表明, 以 NH_3 为还原剂的选择性催化还原 (SCR) 是目前烟气脱硝的最有效方法, 其主要采用的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂需要在 350°C 以上使用, 以避免 SO_2 对催化剂的毒化。为此脱硝装置须置于锅炉系统空气预热器和电除尘之前以满足操作温度的要求。这样, 烟气中的高浓度烟尘就会影响催化剂脱硝的效率、稳定性和催化剂寿命。若研制成功低温催化剂则可将 SCR 装置置于电除尘之后, 既可避免烟尘对催化剂的影响, 又可利用烟气自身的热量实现 SCR 反应。因此研发低温、高活性、抗 SO_2 和 H_2O 毒化的 SCR 催化剂是目前国外烟气脱硝的研究热点。

中国自 2004 年已开始对 NO_x 实行排污收费, 烟气脱硝即将大规模开展。但是中国现有锅炉的省煤器、空气预热器和锅炉本体是组成一体的, 很难应用国外的 SCR 技术脱硝。低温 SCR 催化装置则可在不改变我国现有锅炉系统及其配套电除尘器的条件下置于电除尘器之后, 既可避免烟尘对催化剂的影响, 又可利用烟气余热实现 SCR 高效脱硝。

目前, 国外已出现了少数低温高活性 SCR 催化剂, 如: $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂、 $\text{Fe-Mn}/\text{TiO}_2$ 催化剂及 Mn/TiO_2 催化剂等。这些催化剂组成成份简单, 有的没有 TiO_2 载体 ($\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 催化剂), 有的没有加入催化剂助剂 (如 Mn/TiO_2 催化剂) 或加入的助剂品种单一 (如 $\text{Fe-Mn}/\text{TiO}_2$ 催化剂), 因而低温活性较差, 需在 120°C 甚至 150°C 以上才有好的 SCR 活性, 只能抗低浓度的 SO_2 和 H_2O 的毒化影响, 有的甚至没有体现抗 SO_2 和 H_2O 的毒化性能 (如 Mn/TiO_2 催化剂)。本发明涉及的多组分催化剂由于在载体和组成成分与上述催化剂不同, 因而具有更高的 SCR 活性和很好的抗 SO_2 和 H_2O 中毒能力。

发明内容

本发明的目的是提供一种用于 NH_3 选择性催化还原 NO_x 的、具有高活性和良好的抗 SO_2 及 H_2O 中毒能力的烟气脱硝中的低温多组分催化剂。

本发明的另一目的旨在提供一种制备方法简单，可有效地制备上述催化剂的烟气脱硝中的低温多组分催化剂的制备方法。

本发明的目的是通过下述方式实现的：

本发明的催化剂以锰的氧化物为活性组分，二氧化钛为载体，选自变价金属铁、铜、钒、铈、铬的两种或两种以上氧化物为催化剂助剂，其中锰占催化剂总重量担载量为 1%~15%，锰与变价金属的摩尔比例为 0.1~2.6。

其中较佳的范围为：锰占催化剂总重量担载量为 1%~12%，锰与变价金属的摩尔比例为 0.1~2.0。

本发明的另一目的是通过如下方式实现的，本发明的制备方法为：

1)、取锰的硝酸盐或醋酸盐和二氧化钛均匀混合于水溶液中，另外再加入一定质量的选自变价金属铁、铜、钒、铈、铬的两种或两种以上硝酸盐或醋酸盐作为催化剂助剂，锰与变价金属的摩尔比例为 0.1~2.6；

2)、静置 1~4h 后放入烘箱中，在 80~120℃ 的温度下干燥；

3)、然后在空气中煅烧，煅烧温度为 300~800℃；

4)、冷却后研磨过筛，所得催化剂中，其中锰占催化剂总重量的 1%~15%。

本发明的特点是用本方法制备的活性最好的 SCR 催化剂在 $C_{\text{NO}} = C_{\text{NH}_3} = 0.2\%$ 、 $C_{\text{O}_2} = 2.3\%$ 、空间速度=10000 h^{-1} 操作条件下，反应温度为 100℃ 时 SCR 活性高达 95% 以上，120℃ 时的活性接近 100%，并且有很好的抗 SO_2 和 H_2O 中毒能力。

本方法制备的活性最好的 SCR 催化剂在 $C_{\text{NO}} = C_{\text{NH}_3} = 0.2\%$ 、 $C_{\text{O}_2} = 2.3\%$ 、空间速度=10000 h^{-1} 操作条件下，反应温度为 100℃ 时 SCR 活性高达 95% 以上，120℃ 时的活性接近 100%，并且有很好的抗 SO_2 和 H_2O 中毒能力，120℃ 反应温度条件下，单独加入 SO_2 对其活性几乎没有影响，单独加入 12.4% 的 H_2O 后， NO 的转化率也能长时间保持在 90% 左右，即使在同时存在 2000×10^{-6} 左右的 SO_2 和 4.3% 的 H_2O 两种毒化组分的情况下其活性也能长期保持在 81%

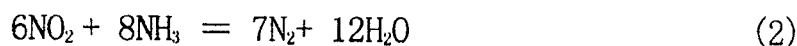
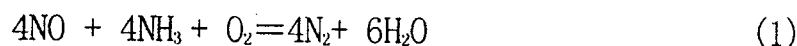
左右。

具体实施方式

实施例 1:

称取一定质量锰和金属铁或铜或钒或铈或铬的醋酸盐或硝酸盐与载体二氧化钛均匀混合于水溶液中, 其中锰的担载量为 12%, 锰与变价金属摩尔比例为 1.5。静置 2h 后放入烘箱中, 在 80~120℃ 的温度下干燥, 然后在空气中 750℃ 下煅烧, 冷却后研磨过筛, 取 60~100 目的部分作催化剂。

制得催化剂 SCR 活性测试的方法是: 将制得的催化剂放入固定床管式反应器中, 以管式电炉把反应器加热到需要的反应温度。将模拟烟气和还原剂 NH_3 通入反应器, 其中模拟烟气以 N_2 , O_2 , NO/N_2 (以 N_2 稀释的 NO) 混合而成。检测进口和出口的 NO 的浓度值, 计算 NO 的转化率。反应器中, 在低温条件和催化剂的作用下发生 SCR 反应, 氮氧化物被还原为氮气。其还原反应如下:



其中反应 (1) 是主要反应。

另外, 考察 SO_2 和 H_2O 对催化剂活性的影响时, 在进入反应物的模拟烟气中加入 SO_2 或 H_2O 蒸气或同时加入 SO_2 和 H_2O 蒸气, 其他操作步骤同上述活性测试方法。

从活性测试的结果可以得到, 在反应温度 100℃、 $C_{\text{NO}} = C_{\text{NH}_3} = 0.2\%$ 、 $C_{\text{O}_2} = 2.3\%$ 、空间速度=10000 h^{-1} 操作条件下, 本催化剂的催化还原效率能长期保持在 95% 以上; 当反应温度升至 120℃ 时, 还原效率接近 100%。而且有很好的抗 SO_2 和 H_2O 中毒能力, 其中单独加入 SO_2 对活性几乎没有影响, 当单独加入 12.4% 的 H_2O 后, NO 的转化率也能长时间保持在 90% 左右, 即使在同时加入 2000×10^{-6} 左右的 SO_2 和 4.3% 的 H_2O 两种毒化组分的情况下, 120℃ 时的活性也能长期保持在 81% 左右。

实施例 2:

称取一定质量锰和金属铁或铜或钒或铈或铬的醋酸盐或硝酸盐与载体二氧化钛均匀混合于水溶液中, 其中锰的担载量为 5%, 锰与变价金属的摩尔比例为 0.5。静置 4h 后放入烘箱中, 在 80~120℃ 的温度下干燥, 然后在空气中 550℃ 下煅烧, 冷却后研磨过筛, 取 60~100 目的部分作催化剂。

活性测试的方法同实施例 1, 在反应温度 120°C 、 $C_{\text{NO}} = C_{\text{NH}_3} = 0.2\%$ 、 $C_{\text{O}_2} = 2.3\%$ 、空间速度= 10000 h^{-1} 操作条件下, 本催化剂的催化还原效率保持在 80%以上。

实施例 3:

称取一定质量锰和金属铁或铜或钒或铈或铬的醋酸盐或硝酸盐与载体二氧化钛均匀混合于水溶液中, 其中锰的担载量为 10%, 锰与变价金属的摩尔比例为 2.0。静置 3h 后放入烘箱中, 在 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的温度下干燥, 然后在空气中 450°C 下煅烧, 冷却后研磨过筛, 取 60~100 目的部分作催化剂。

活性测试的方法同实施例 1, 在反应温度 120°C 、 $C_{\text{NO}} = C_{\text{NH}_3} = 0.2\%$ 、 $C_{\text{O}_2} = 2.3\%$ 、空间速度= 10000 h^{-1} 操作条件下, 本催化剂的催化还原效率保持在 90%以上。

实施例 4:

称取一定质量锰和金属铁或铜或钒或铈或铬的醋酸盐或硝酸盐与载体二氧化钛均匀混合于水溶液中, 其中锰的担载量为 15%, 锰与变价金属的摩尔比例为 1.1。静置 1h 后放入烘箱中, 在 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的温度下干燥, 然后在空气中 650°C 下煅烧, 冷却后研磨过筛, 取 60~100 目的部分作催化剂。

活性测试的方法同实施例 1, 在反应温度 120°C 、 $C_{\text{NO}} = C_{\text{NH}_3} = 0.2\%$ 、 $C_{\text{O}_2} = 2.3\%$ 、空间速度= 10000 h^{-1} 操作条件下, 本催化剂的催化还原效率保持在 85%以上。

实施例 5:

称取一定质量锰和金属铁或铜或钒或铈或铬的醋酸盐或硝酸盐与载体二氧化钛均匀混合于水溶液中, 其中锰的担载量为 1%, 锰与变价金属的摩尔比例为 0.1。静置 1h 后放入烘箱中, 在 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的温度下干燥, 然后在空气中 350°C 下煅烧, 冷却后研磨过筛, 取 60~100 目的部分作催化剂。

活性测试的方法同实施例 1, 在反应温度 120°C 、 $C_{\text{NO}} = C_{\text{NH}_3} = 0.2\%$ 、 $C_{\text{O}_2} = 2.3\%$ 、空间速度= 10000 h^{-1} 操作条件下, 本催化剂的催化还原效率保持在 88%以上。

实施例 6:

称取一定质量锰和金属铁或铜或钒或铈或铬的醋酸盐或硝酸盐与载体二氧化钛均匀混合于水溶液中, 其中锰的担载量为 8%, 锰与变价金属的摩

尔比例为 2.6。静置 2h 后放入烘箱中，在 80~120℃ 的温度下干燥，然后在空气中 450℃ 下煅烧，冷却后研磨过筛，取 60~100 目的部分作催化剂。

活性测试的方法同实施例 1，在反应温度 120℃、 $C_{NO} = C_{NH3} = 0.2\%$ 、 $C_{O2} = 2.3\%$ 、空间速度=10000 h^{-1} 操作条件下，本催化剂的催化还原效率保持在 82% 以上。