

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B01D 53/86
B01J 23/72



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 02130059.3

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 20 日 [11] 授权公告号 CN 1171663C

[22] 申请日 2002.8.19 [21] 申请号 02130059.3 [71] 专利权人 中国科学院山西煤炭化学研究所 地址 030001 山西省太原市 165 信箱 [72] 发明人 刘振宇 刘清雅 牛宏贤 审查员 董晓静	[74] 专利代理机构 山西五维专利事务所有限公司 代理人 李 毅 权利要求书 1 页 说明书 7 页
---	---

[54] 发明名称 一种用于烟气脱氮的堇青石蜂窝陶瓷催化剂及其制备方法和应用

[57] 摘要

一种用于烟气脱氮的堇青石蜂窝陶瓷催化剂是使用堇青石蜂窝陶瓷为第一载体，活性氧化铝膜为第二载体，CuO 为活性组分，其中活性氧化铝含量为 3-5.3%，CuO 担载量为 1.25-15wt. %。采用制备方法是将堇青石蜂窝陶瓷涂活性氧化铝膜、再负载 CuO 制备的脱氮催化剂。本发明具有成本低，强度高，高的脱氮活性，并且有很好的抗水性能 and 抗 SO₂ 毒化性能的优点。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.一种用于烟气脱氮的堇青石蜂窝陶瓷催化剂，其特征在于使用堇青石蜂窝陶瓷为第一载体，活性氧化铝膜为第二载体，CuO 为活性组分，其中活性氧化铝含量为 3-5.3 wt %，CuO 担载量为 1.25-15wt%。

2.如权利要求 1 所述的一种用于烟气脱氮的堇青石蜂窝陶瓷催化剂的制备方法，其特征在于制备过程包括如下步骤：

(1)载体堇青石蜂窝陶瓷的涂膜：

(a)将硝酸铝加入蒸馏水中，全部溶解后加入脲，其中脲:蒸馏水的质量比为 0.3~0.5，硝酸铝:蒸馏水的质量比为 0.6~0.8，得到涂膜液；

(b) 堇青石蜂窝陶瓷浸泡于涂膜液中，放置 6~10h 后取出，吹掉孔内多余胶液，于 80~110℃下干燥 8~12h，然后于 400~500℃煅烧 6~10h，得到一次涂膜陶瓷载体；

(c)重复步骤（b）可得到两次涂膜陶瓷载体；

(2)涂膜堇青石蜂窝陶瓷负载活性组分 CuO：

按负载 1.25-15wt.%的 CuO 活性组分，配制 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，将经涂膜后的堇青石蜂窝陶瓷浸泡于 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中，放置 10~18h 后取出，于 50~110℃下干燥 8~12h，然后于 400~500℃煅烧 6~10h，得到催化剂。

3.如权利要求 1 所述的一种用于烟气脱氮的堇青石蜂窝陶瓷催化剂的应用，其特征在于采用固定床反应器，常压操作，操作温度为 350~450℃，操作空速为 1000~5000 h^{-1} 。

一种用于烟气脱氮的堇青石蜂窝陶瓷催化剂及其制备方法和应用

所属领域:

本发明属于一种脱除烟气 NO_x 的催化剂的制备及其应用, 具体地说涉及一种低成本、高活性的用于烟气脱氮的堇青石蜂窝陶瓷催化剂的制备及其应用。

背景技术:

自 80 年代以来, 随着我国经济的迅速发展, 煤炭消耗量日益增加, 燃煤 SO_2 和 NO_x 排放量不断增长, 成为大气环境的主要污染源。据 煤炭转化, 1998, 21 (4): 7-11 报道, SO_2 和 NO_x 的大量排放, 造成生态环境破坏, 酸雨现象严重。由于酸雨沉降对农业、林业和材料破坏所造成的经济损失每年高达 200 多亿元。根据我国可持续发展战略和《中国 21 世纪议程》, 必须从长远角度、立足国情, 开发适应不同规模的烟气净化技术。烟气脱硫研究较早, 技术也比较成熟, 而烟气脱硝认识较晚, 技术不如烟气脱硫成熟, 应用也不如烟气脱硫广泛, 所以开发适应不同规模的烟气脱硝技术是当务之急。

Catalysis Today, 1998, 2: 369-531 报道, 对于烟气 NO_x 的脱除, 以 NH_3 为还原剂的选择性催化还原 (SCR) 技术由于脱氮效率高, 可避免二次污染而得到广泛应用。用于 SCR 技术的催化剂按形状可分为颗粒状和蜂窝状, 蜂窝状催化剂具有几何面积大、床层阻力小、可以克服烟气粉尘影响等优点, 对其研究比较活跃。目前, 商用蜂窝状脱

氮催化剂主要是以 TiO_2 为主载体，负载活性组分 V_2O_5 ，如硅酸盐学报，1994，22(5): 458-469 报道的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂；Catalysis Today, 1990, 7:157-165 和 Catalysis Today, 2000, 56: 431-441 报道的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ 。但据 Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30 969-978 报道，只有锐钛矿形式的 TiO_2 才适宜作脱氮催化剂的载体，锐钛矿 TiO_2 难以制备，且物理性能较弱。同时 TiO_2 价格较高，以 TiO_2 为载体制备的催化剂很难在国内推广应用。

发明内容：

本发明的目的是提供一种低成本、高强度的高效烟气脱氮催化剂的制备与应用。

本发明的脱氮催化剂以堇青石蜂窝陶瓷为第一载体，活性氧化铝膜为第二载体，负载活性组分 CuO ，其中活性氧化铝含量为 3-5.3wt.%， CuO 的担载量为 1.25-15wt.%。

本发明催化剂的具体制备方法如下：

1. 载体堇青石蜂窝陶瓷的涂膜：

(1) 将硝酸铝加入蒸馏水中，全部溶解后加入脬，其中脬:蒸馏水的质量比为 0.3~0.5，硝酸铝:蒸馏水的质量比为 0.6~0.8，得到涂膜液；

(2) 堇青石蜂窝陶瓷浸泡于涂膜液中，放置 6~10h 后取出，吹掉孔内多余胶液，于 80~110℃ 下干燥 8~12h，然后于 400~500℃ 煅烧 6~10h，得到一次涂膜陶瓷载体；

(3) 重复步骤 (2) 可得到两次涂膜陶瓷载体；

2. 涂膜堇青石蜂窝陶瓷负载活性组分 CuO :

按负载 1.25-15wt.%的 CuO 活性组分, 配制 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 将经涂膜后的堇青石蜂窝陶瓷浸泡于 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 放置 10~18h 后取出, 于 50~110℃下干燥 8~12h, 然后于 400~500℃煅烧 6~10h, 得到催化剂。

所制备的催化剂在以下条件下进行脱氮应用:

采用固定床反应器, 常压操作; 操作温度为 350~450℃; 操作空速为 1000~5000 h^{-1} ;

本发明具有如下优点:

1. 以堇青石蜂窝陶瓷为载体制备的烟气脱氮催化剂, 成本低, 有利于降低脱氮工艺的操作费用, 且强度高。
2. 该催化剂床层阻力小, 适用于工业化应用。
3. 该催化剂可以克服粉尘造成的堵塞现象。
4. 催化剂有高的脱氮活性, 并且有很好的抗水性能和抗 SO_2 毒化性能。

具体实施方式:

实施例 1

称取 152g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200ml 蒸馏水中, 加热全部溶解后加入 80g 脲, 即得涂膜液。取直径为 21mm、长度为 60mm 的蜂窝陶瓷载体, 用上述涂膜液浸泡 8h, 取出后吹掉孔内多余胶液, 于 50℃干燥 10h, 110℃干燥 12h 得到涂膜载体。配制 2%的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 浸渍涂膜载体, 放置 10h 后取出, 于 50℃干燥 8h, 110℃干燥 12h,

450℃煅烧 9h, 制得活性氧化铝含量为 3%、CuO 的担载量为 1.25wt.% 的催化剂。取 30mm 该催化剂置于反应管($\Phi 21\text{mm}$)中, 于 400℃, 2300ppm SO₂、5.4%O₂、Ar 为平衡气的气氛中硫化 12h 后, 控制反应温度在 350℃, 空速为 3000 h⁻¹, 烟气组成为 500 ppm NO, 5.4%O₂, 2.5%H₂O, 平衡 Ar, 以 600 ppm NH₃ 作还原剂, 在该操作条件下 NO 转化率为 93%。

实施例 2

涂膜载体的制备方法同实施例 1。配制 2%的 Cu(NO₃)₂ 溶液, 浸渍涂膜载体, 放置 12h 后取出, 于 50℃干燥 10h, 110℃干燥 12h, 500℃煅烧 8h 制得活性氧化铝含量为 3%、CuO 的担载量为 1.25wt.% 的催化剂。取 30mm 该催化剂置于反应管($\Phi 21\text{mm}$)中, 于 400℃, 2300ppm SO₂、5.4%O₂、Ar 为平衡气的气氛中硫化 12h 后, 控制反应温度在 400℃, 空速为 3000 h⁻¹, 烟气组成为 500 ppm NO, 5.4% O₂, 2.5%H₂O, 平衡 Ar, 以 600 ppm NH₃ 为还原剂, 在该操作条件下 NO 转化率为 98%。

实施例 3

涂膜载体的制备方法同实施例 1。配制 4%的 Cu(NO₃)₂ 溶液, 浸渍涂膜载体, 放置 12h 后取出, 于 50℃干燥 8h, 110℃干燥 10h, 400℃煅烧 10h 制得活性氧化铝含量为 3%、CuO 的担载量为 2.5wt.% 的催化剂。取 30mm 该催化剂置于反应器($\Phi 21\text{mm}$)中, 于 400℃, 2300ppm SO₂、5.4%O₂、Ar 为平衡气的气氛中硫化 12h 后, 控制反应温度在 450℃, 空速为 3000 h⁻¹, 烟气组成为 500 ppm NO, 5.4% O₂,

2.5% H_2O , 平衡 Ar, 以 600 ppm NH_3 为还原剂, 在该操作条件下 NO 转化率为 92%。

实施例 4

称取 160g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200ml 蒸馏水中, 加热全部溶解后加入 100g 脲, 即得涂膜液。取直径为 21mm、长度为 60mm 的蜂窝陶瓷载体, 用上述涂膜液浸泡 6h, 取出后吹掉孔内多余胶液, 于 50℃干燥 10h, 110℃干燥 12h, 然后于 500℃煅烧 8h 得到一次涂膜载体, 重复上述步骤得到两次涂膜载体。配制 2%的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 浸渍涂膜载体, 放置 12h 后取出, 于 50℃干燥 8h, 110℃干燥 12h, 450℃煅烧 9h 制得活性氧化铝含量为 5.3%、CuO 的担载量为 1.25wt.% 的催化剂。取 30mm 该催化剂置于反应管(Φ 21mm)中, 控制反应温度在 400℃, 烟气组成为 500 ppm NO, 600 ppm NH_3 , 2000ppm SO_2 , 5.4% O_2 , 2.5% H_2O , 平衡 Ar, 空速为 3000 h^{-1} , 该操作条件下 NO 转化率为 96%。

实施例 5

两次涂膜载体的制备方法同实施例 4。配制 4%的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 浸渍涂膜载体, 放置 8h 后取出, 于 50℃干燥 8h, 110℃干燥 12h, 500℃煅烧 8h 制得活性氧化铝含量为 5.3%、CuO 的担载量为 2.5wt.% 的催化剂。取 30mm 该催化剂置于反应管(Φ 21mm)中, 于 400℃, 2300ppm SO_2 、5.4% O_2 、Ar 为平衡气的气氛中硫化 12h 后, 控制反应温度在 400℃, 空速为 2850 h^{-1} , 烟气组成为 500 ppm NO, 5.4% O_2 , 2.5% H_2O , 平衡 Ar, 以 600 ppm NH_3 为还原剂, 该操作条件下 NO 转

化率为 95%。

实施例 6

两次涂膜载体的制备方法同实施例 4。配制 6%的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，浸渍涂膜载体，放置 10h 后取出，于 50℃干燥 10h，于 110℃干燥 9h，450℃煅烧 9h 制得活性氧化铝含量为 5.3%、CuO 的担载量为 3.8wt.% 的催化剂。取 30mm 该催化剂置于反应管($\Phi 21\text{mm}$)中，于 400℃，2300ppm SO_2 、5.4% O_2 、Ar 为平衡气的气氛中硫化 12h 后，控制反应温度在 400℃，空速为 3500 h^{-1} ，烟气组成为 500 ppm NO, 5.4% O_2 , 2.5% H_2O ，平衡 Ar，以 600 ppm NH_3 为还原剂，该操作条件下 NO 转化率为 93%。

实施例 7

两次涂膜载体的制备方法同实施例 4。配制 6%的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，浸渍涂膜载体，放置 6h 后取出，于 50℃干燥 12h，110℃干燥 12h，450℃煅烧 9h 制得活性氧化铝含量为 5.3%、CuO 的担载量为 3.8wt.% 的催化剂。取 30mm 该催化剂置于反应管($\Phi 21\text{mm}$)中，于 400℃，2300ppm SO_2 、5.4% O_2 、Ar 为平衡气的气氛中硫化 12 后，控制反应温度在 400℃，空速为 5000 h^{-1} ，烟气组成为 500 ppm NO, 5.4% O_2 , 2.5% H_2O ，平衡 Ar，以 600 ppm NH_3 为还原剂，该操作条件下 NO 转化率为 91%。

实施例 8

两次涂膜载体的制备方法同实施例 4。配制 18%的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，浸渍涂膜载体，放置 10h 后取出，于 110℃干燥 12h，450℃煅烧

9h 制得活性氧化铝含量为 5.3%、CuO 的担载量为 15wt.%的催化剂。

取 30mm 该催化剂置于反应管($\Phi 21\text{mm}$)中, 于 400°C , 2300ppm SO_2 、5.4% O_2 、Ar 为平衡气的气氛中硫化 12h 后, 控制反应温度在 400°C , 空速为 2700 h^{-1} , 烟气组成为 500 ppm NO, 5.4% O_2 , 2.5% H_2O , 平衡 Ar, 以 500 ppm NH_3 为还原剂, 该操作条件下 NO 转化率为 98%。

实施例 9

两次涂膜载体的制备方法同实施例 4。配制 18%的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 浸渍涂膜载体, 放置 8h 后取出, 于 110°C 干燥 12h, 450°C 煅烧 9h 制得活性氧化铝含量为 5.3%、CuO 的担载量为 15wt.%的催化剂。取 30mm 该催化剂置于反应管($\Phi 21\text{mm}$)中, 控制反应温度在 400°C , 空速为 2700 h^{-1} , 烟气组成为 500 ppm NO, 2000ppm SO_2 , 5.4% O_2 , 2.5% H_2O , 平衡 Ar, 以 600 ppm NH_3 为还原剂, 该操作条件下 NO 转化率为 94%。