



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103191718 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 10

(21) 申请号 201310142039. 2

(22) 申请日 2013. 04. 23

(71) 申请人 江苏龙源催化剂有限公司

地址 214151 江苏省无锡市惠山区钱桥镇钱
洛路 78 号

(72) 发明人 张涛 肖雨亭 汪德志 吴刚

(74) 专利代理机构 无锡市大为专利商标事务所
32104

代理人 曹祖良

(51) Int. Cl.

B01J 23/22 (2006. 01)

B01J 23/888 (2006. 01)

B01J 23/34 (2006. 01)

B01J 23/26 (2006. 01)

B01D 53/56 (2006. 01)

B01D 53/86 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

低成本蜂窝式脱硝催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种成本低廉的催化剂,特别是涉及一种成本低廉的蜂窝式脱硝催化剂及其制备方法。其采用酸化方法对硅藻土进行预处理,然后按照一定比例将酸化处理的硅藻土,钛白粉,活性物质和成型助剂、去离子水进行充分混炼、成为要求的浆料;按照要求进行挤出成型、干燥和煅烧处理,切割,最终形成产品。本发明与现有脱硝催化剂相比,成本低廉、处理方法简单易行、催化剂具有良好的脱硝活性和抗磨损能力、有效的降低催化剂制造成本以及脱硝工程的费用等优点,适用于大规模工业化生产的要求。

1. 一种低成本蜂窝式脱硝催化剂的制备方法,其特征是按重量份计步骤如下:

(1)硅藻土酸化处理:取硅藻土浸渍于 pH 为 2~6 的酸液中搅拌处理 10~14h,陈化过夜,100~120℃干燥、研磨;

(2)浆料的混炼:取酸化硅藻土 50~70 份、钛白粉 10~30 份,活性组分 1~10 份和成型助剂 1~10 份,加入到捏合机中,再加入去离子水 300~400 份以 200~1000r/min 的速度搅拌 1~3h,混合均匀,得到浆料,待用;

(3)挤出成型:取步骤(2)制备得到的浆料在真空练泥机中混炼 2~4 遍,混炼温度为 20~100℃,真空度为 0.085MPa;混炼得到的混合物置入液压挤出机中,挤出得到蜂窝式脱硝催化剂胚体,挤出压力为 2~5Mpa;

(4)干燥和煅烧:取步骤(3)得到的蜂窝式脱硝催化剂胚体在 25~80℃干燥 24~288h;将干燥后的窝式脱硝催化剂胚体在 200~650℃煅烧 12~48h;煅烧后降温至室温,切割即得产品低成本蜂窝式脱硝催化剂。

2. 如权利要求 1 所述低成本蜂窝式脱硝催化剂的制备方法,其特征是:所述酸液为 H_2SO_4 溶液、 HNO_3 溶液、HCl 溶液或 CH_3COOH 溶液中的一种或多种的混合物。

3. 如权利要求 1 所述低成本蜂窝式脱硝催化剂的制备方法,其特征是:步骤(1)干燥研磨后的粒度为 $d_{90} \leq 30 \mu m$ 。

4. 如权利要求 1 所述低成本蜂窝式脱硝催化剂的制备方法,其特征是:其活性组分为氧化钒、氧化钨、氧化钼、氧化铁、氧化铜、氧化锰、氧化钴、氧化铬、氧化镍、氧化锆、氧化铈、氧化钽、氧化银、稀土氧化物或它们的盐中的一种或几种的混合物。

5. 如权利要求 1 所述低成本蜂窝式脱硝催化剂的制备方法,其特征是:所述成型助剂为羟甲基纤维素钠、木质素、羟丙基甲基纤维素、硅溶胶、铝溶胶、聚环氧乙烷、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、甘油、石蜡、棉浆、活性炭、乙醇胺、桐油、玻璃纤维、碳纤维、陶瓷纤维中的一种或几种的混合物。

6. 如权利要求 1 所述低成本蜂窝式脱硝催化剂的制备方法,其特征是:步骤(4)所述煅烧过程如下:将干燥后的蜂窝式脱硝催化剂胚体置于马弗炉中通过程序控制从室温升温煅烧,控制升温速率 $1^\circ C / min$,至 200℃时,保温 6~8 小时,至 650℃时,保温 6~8 小时。

低成本蜂窝式脱硝催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种成本低廉的催化剂,特别是涉及一种低成本蜂窝式脱硝催化剂及其制备方法,属于催化技术领域。

背景技术

[0002] 我们煤炭资源丰富,燃煤产生的氮氧化物危害极大,不仅能危害人的身体健康,还会引起酸雨、光化学烟雾等严重的环境问题。鉴于国家实施的《火电厂大气污染物排放标准》要求:自2012年1月1日起,所有新建火电机组氮氧化物排放量不得大于100毫克/立方米;自2014年1月1日起,重点地区所有火电投运机组氮氧化物排放量不得大于100毫克/立方米,非重点地区2003年以前投产的机组不大于200毫克/立方米。

[0003] 目前脱硝催化剂的主要是V-W-Ti系。其中80%以上都是钛白粉,其它为钒和钨的氧化物为活性物质,并且钛白粉价格昂贵,大多靠国外进口,制约了脱硝催化剂产业的发展。

[0004] 中国专利200910024784用75~97%的钛白粉,2~20%的玻璃纤维和0~8%的稀土氧化物得到脱硝催化剂载体。

[0005] 中国专利CN10182648A、CN102847543A、CN102861566A、CN102935362A以添加凹凸棒土或粉煤灰为基材或添加物制备了脱硝催化剂。不足之处在于:

凹凸棒土或粉煤灰要经过复杂的前处理过程,工艺复杂。

[0006] 硅藻土由无定形的 SiO_2 组成,并含有少量 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 及有机杂质。具有多孔性,较低的密度,较大的比表面积,孔体积大,吸水率是自身体积的2~4倍及化学性质稳定的特性等特点。以上的特点使得硅藻土作为脱硝催化剂的基材成为可能。我国硅藻土储量3.2亿吨,远景储量达20多亿吨,至今并没有以硅藻土为基材的蜂窝脱硝催化剂的研究和文献报告。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种用硅藻土替代大量钛白粉来制备蜂窝式脱硝催化剂的方法,它用于解决现有催化剂成本高、我国硅藻土利用率低的问题。

[0008] 本发明的目的在于提供一种成本低廉的蜂窝式脱硝催化剂及其制备方法,

本发明的技术方案:一种低成本蜂窝式脱硝催化剂的制备方法,按重量份计步骤如下:

(1)硅藻土酸化处理:取硅藻土浸渍于pH为2~6的酸液中搅拌处理10~14h,陈化过夜,100~120℃干燥、研磨;

(2)浆料的混炼:取酸化硅藻土50~70份、钛白粉10~30份,活性组分1~10份和成型助剂1~10份,加入到捏合机中,再加入去离子水300~400份以200~1000r/min的速度搅拌1~3h,混合均匀,得到浆料,待用;

(3)挤出成型:取步骤(2)制备得到的浆料在真空练泥机中混炼2~4遍,混炼温度为

20~100℃,真空度为 0.085MPa;混炼得到的混合物置入液压挤出机中,挤出得到蜂窝式脱硝催化剂胚体,挤出压力为 2~5Mpa;

(4)干燥和煅烧:取步骤(3)得到的蜂窝式脱硝催化剂胚体在 25~80℃干燥 24~28h;将干燥后的窝式脱硝催化剂胚体在 200~650℃煅烧 12~48h;煅烧后降温至室温,切割即得产品低成本蜂窝式脱硝催化剂。

[0009] 所述酸液为 H₂SO₄ 溶液、HNO₃ 溶液、HCl 溶液或 CH₃COOH 溶液中的一种或多种的混合物。

[0010] 步骤(1)干燥研磨后的粒度为 $d_{90} \leq 30 \mu\text{m}$ 。

[0011] 其活性组分为氧化钒、氧化钨、氧化钼、氧化铁、氧化铜、氧化锰、氧化钴、氧化铬、氧化镍、氧化锆、氧化铈、氧化钽、氧化银、稀土氧化物或它们的盐中的一种或几种的混合物。

[0012] 所述成型助剂为羟甲基纤维素钠、木质素、羟丙基甲基纤维素、硅溶胶、铝溶胶、聚环氧乙烷、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、甘油、石蜡、棉浆、活性炭、乙醇胺、桐油、玻璃纤维、碳纤维、陶瓷纤维中的一种或几种的混合物。

[0013] 步骤(4)所述煅烧过程如下:将干燥后的蜂窝式脱硝催化剂胚体置于马弗炉中通过程序控制从室温升温煅烧,控制升温速率 1℃/min,至 200℃时,保温 6~8 小时,至 650℃时,保温 6~8 小时。

[0014] 本发明的有益效果:本发明制备的蜂窝式脱硝催化剂成本低廉、处理方法简单易行;催化剂具有良好的脱硝活性和抗磨损能力,有效的降低催化剂制造成本以及脱硝工程的费用等优点,适用于大规模工业化生产的要求。

具体实施方式

[0015] 实施例 1

(1)硅藻土酸化处理:取硅藻土浸渍于 pH 为 6 的酸液中搅拌处理 14h,陈化过夜,100℃干燥、研磨为粒度为 $d_{90} \leq 30 \mu\text{m}$;

(2)浆料的混炼:取酸化硅藻土 50 份、钛白粉 10 份,活性组分氧化钒 1 份和成型助剂羟甲基纤维素钠 1 份,加入到捏合机中,再加入去离子水 300 份以 200r/min 的速度搅拌 1h,混合均匀,得到浆料,待用;

(3)挤出成型:取步骤(2)制备得到的浆料在真空练泥机中混炼 2 遍,混炼温度为 20℃,真空度为 0.085MPa;混炼得到的混合物置入液压挤出机中,挤出得到蜂窝式脱硝催化剂胚体,挤出压力为 5Mpa;

(4)干燥和煅烧:取步骤(3)得到的蜂窝式脱硝催化剂胚体在 25℃干燥 24h;在马弗炉中从室温程序升温,控制升温速率 1 度/min,200 度保温 6~8 小时,然后升温速率 1 度/min,650 度保温 6~8 小时煅烧后降温至室温,切割即得产品低成本蜂窝式脱硝催化剂。

[0016] 实施例 2

(1)硅藻土酸化处理:取硅藻土浸渍于 pH 为 4 的酸液中搅拌处理 10h,陈化过夜,100℃干燥、研磨为粒度为 $d_{90} \leq 30 \mu\text{m}$;

(2)浆料的混炼:取酸化硅藻土 70 份、钛白粉 30 份,活性组分氧化钨 5 份、氧化铜 5 份,成型助剂聚丙烯酰胺 3 份、玻璃纤维 7 份,加入到捏合机中,再加入去离子水 300 份以

1000r/min 的速度搅拌 1h, 混合均匀, 得到浆料, 待用;

(3) 挤出成型: 取步骤(2) 制备得到的浆料在真空练泥机中混炼 4 遍, 混炼温度为 100℃, 真空度为 0.085MPa; 混炼得到的混合物置入液压挤出机中, 挤出得到蜂窝式脱硝催化剂胚体, 挤出压力为 2Mpa;

(4) 干燥和煅烧: 取步骤(3) 得到的蜂窝式脱硝催化剂胚体在 80℃干燥 28h; 在马弗炉中从室温程序升温, 控制升温速率 1 度/min, 200 度保温 6~8 小时, 然后升温速率 1 度/min, 650 度保温 6~8 小时; 煅烧后降温至室温, 切割即得产品低成本蜂窝式脱硝催化剂。

[0017] 实施例 3

(1) 硅藻土酸化处理: 取硅藻土浸渍于 pH 为 4 的酸液中搅拌处理 12h, 陈化过夜, 110℃干燥、研磨为粒度为 $d_{90} \leq 30 \mu\text{m}$;

(2) 浆料的混炼: 取酸化硅藻土 60 份、钛白粉 20 份, 活性组分氧化锰 5 份和成型助剂聚环氧乙烯 5 份, 加入到捏合机中, 再加入去离子水 350 份以 600r/min 的速度搅拌 2h, 混合均匀, 得到浆料, 待用;

(3) 挤出成型: 取步骤(2) 制备得到的浆料在真空练泥机中混炼 3 遍, 混炼温度为 60℃, 真空度为 0.085MPa; 混炼得到的混合物置入液压挤出机中, 挤出得到蜂窝式脱硝催化剂胚体, 挤出压力为 4Mpa;

(4) 干燥和煅烧: 取步骤(3) 得到的蜂窝式脱硝催化剂胚体在 55℃干燥 26h; 在 25~80 度干燥 240 小时, 然后在马弗炉中从室温程序升温, 控制升温速率 1 度/min, 200 度保温 6~8 小时, 然后升温速率 1 度/min, 650 度保温 6~8 小时; 煅烧后降温至室温, 切割即得产品低成本蜂窝式脱硝催化剂。

[0018] 实施例 4

(1) 硅藻土酸化处理: 取硅藻土浸渍于 pH 为 3 的酸液中搅拌处理 11h, 陈化过夜, 115℃干燥、研磨为粒度为 $d_{90} \leq 30 \mu\text{m}$;

(2) 浆料的混炼: 取酸化硅藻土 57 份、钛白粉 19 份, 活性组分氧化铈 3 份、氧化铬 5 份和成型助剂乙醇胺 1 份、陶瓷纤维 3 份, 加入到捏合机中, 再加入去离子水 370 份以 400r/min 的速度搅拌 1.5h, 混合均匀, 得到浆料, 待用;

(3) 挤出成型: 取步骤(2) 制备得到的浆料在真空练泥机中混炼 2 遍, 混炼温度为 100℃, 真空度为 0.085MPa; 混炼得到的混合物置入液压挤出机中, 挤出得到蜂窝式脱硝催化剂胚体, 挤出压力为 4.5Mpa;

(4) 干燥和煅烧: 取步骤(3) 得到的蜂窝式脱硝催化剂胚体在 55℃干燥 25h; 在马弗炉中从室温程序升温, 控制升温速率 1 度/min, 200 度保温 6~8 小时, 然后升温速率 1 度/min, 650 度保温 6~8 小时; 煅烧后降温至室温, 切割即得产品低成本蜂窝式脱硝催化剂。

[0019] 应用实施例

将实施例 1-4 制备得到的产品切割成 3×3 模拟烟气进行脱硝试验, 进气口 NO_x200ppm, SO₂100ppm, 水蒸气 10%, 控制氨氮摩尔比为 1:1, O₂ 浓度为 5%, N₂ 为平衡器, 空速控制在 5000~6000h⁻¹, 催化剂在 300~420℃范围内, 具有 85% 以上的脱硝效率。

[0020] 以上所述内容仅为本发明构思的基本说明, 本领域的技术人员可以在所附权利要求范围内做出各种修改, 因此依据本发明的技术方案所做的任何改变, 均应属于本发明的保护范围。