



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101733101 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 10

(21) 申请号 200910154729. 3

性能研究. 《热力发电》. 2007, (第9期), 84 - 87.

(22) 申请日 2009. 12. 03

审查员 马玉

(73) 专利权人 浙江天蓝环保技术股份有限公司
地址 311202 浙江省杭州市萧山区北干街道
兴议村

(72) 发明人 吴忠标 陈雄波 王海强 刘越
王婕 莫建松

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224

代理人 胡红娟

(51) Int. Cl.

B01J 23/72 (2006. 01)

B01J 23/26 (2006. 01)

B01J 23/10 (2006. 01)

B01D 53/86 (2006. 01)

B01D 53/56 (2006. 01)

(56) 对比文件

朱崇兵等. 不同TiO₂载体的SCR脱硝催化剂

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

以二氧化钛纳米管为载体的脱硝催化剂及其
制备工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种以二氧化钛纳米管为载体的脱硝催化剂,其主要原料组成为:纳米TiO₂颗粒、水、强碱和金属盐,金属盐为Ce、Cr或Cu的可溶性盐中的一种。本发明还公开了该类催化剂的制备工艺,即水热与浸渍结合的制备工艺,先通过水热法制备二氧化钛纳米管,然后通过浸渍负载金属组分。该类催化剂具有良好的脱硝活性、选择性和稳定性,具有广阔的应用前景。

1. 一种以二氧化钛纳米管为载体的脱硝催化剂,其特征在于:原料组成为 TiO_2 颗粒、水、强碱和金属盐,各原料之间的摩尔比为:

TiO_2 颗粒:1

水:150 ~ 1000

强碱:50 ~ 500

金属盐:0.005 ~ 2

所述的 TiO_2 颗粒为粒径 10 ~ 100nm 的金红石型、锐钛矿型或者两者的混合晶型二氧化钛;

所述的金属盐为 Cr 和 Cu 的可溶性盐中的一种。

2. 如权利要求 1 所述的脱硝催化剂,其特征在于:所述的强碱为氢氧化钠或氢氧化钾。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的脱硝催化剂的制备工艺,包括以下步骤:

将强碱溶于水中制成强碱溶液;

向强碱溶液中加入 TiO_2 颗粒,搅拌 1 ~ 48 小时制得悬浊液;

对悬浊液进行水热处理,水热时间为 1 ~ 60 小时,水热温度为 100 ~ 300°C;

水热处理后的样品经酸洗、干燥后得到 TiO_2 纳米管载体;

向 TiO_2 纳米管载体中加入金属盐的溶液,搅拌 1 ~ 72 小时后经干燥、灼烧后制得脱硝催化剂样品。

4. 如权利要求 3 所述的制备工艺,其特征在于:干燥温度为 40 ~ 150°C,干燥时间 1 ~ 36 小时;酸洗 2 ~ 12 小时;灼烧温度为 200 ~ 700°C,灼烧时间为 1 ~ 20 小时。

以二氧化钛纳米管为载体的脱硝催化剂及其制备工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及大气污染控制技术领域,具体涉及一种选择性催化还原脱硝催化剂及其制备工艺,适用于各种烟气的脱硝。

背景技术

[0002] 我国的能源结构以煤炭为主,近年来,全国煤炭年消耗量已超过 20 亿吨,且仍有逐年上升的趋势。燃煤排放的二氧化硫和氮氧化物是引起酸雨的主要原因,其中氮氧化物还是光化学烟雾的罪魁祸首。目前,随着烟气脱硫技术的普遍推广应用,二氧化硫的排放量已得到有效控制,但是氮氧化物的排放量却在逐年增加,以燃煤电站排放的氮氧化物为例:1991 年排放量为 193 万吨,1995 年排放量为 265 万吨,2000 年排放量为 469 万吨,2002 年排放量为 520 万吨。预计到 2010 年将达到 550 万吨。如果按燃煤电厂目前的排放情况,只控制二氧化硫的排放,而不采取有效的烟气脱硝技术控制氮氧化物的排放,2010 年以后的 5~10 年,氮氧化物排放总量将会超过二氧化硫,成为电力行业的第一大酸性气体污染排放物。因此,氮氧化物的控制刻不容缓。

[0003] 发达国家对氮氧化物的排放制定了严格的标准,我国也对氮氧化物排放非常重视,于 2003 年修订的新的《火电厂大气污染排放标准》(GB13223-2003)对氮氧化物的排放浓度做出了明确的要求。

[0004] 选择性催化还原(SCR)脱硝技术是目前世界范围内唯一能够广泛应用的烟气脱硝技术,市场占有率在 70%以上。选择性催化还原脱硝技术,是指在含氧气氛下,还原剂优先与废气中 NO 反应的催化脱除过程。在发达国家,以 NH_3 作还原剂, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 为催化剂来消除固定源(如火力发电厂)排放的 NO 的工艺已比较成熟。

[0005] 美国专利 US 5300472、中国专利 CN 03122008.8、CN 200810224389.2 等专利公开了各种类型的脱硝催化剂及制备工艺,他们的共同特点是都以 TiO_2 作为载体,但目前世界范围内只有少数厂家可以生产适用于 SCR 脱硝催化剂的 TiO_2 载体,关于该类型的 TiO_2 载体的组成和制备工艺为保密技术。 TiO_2 纳米管相对传统的 TiO_2 载体具有更为优良的微观特性,完全可以应用于脱硝催化剂的制备。

发明内容

[0006] 本发明提供了一种性能优良的选择性催化还原脱硝催化剂及其制备工艺,其原料组成为 TiO_2 颗粒、水、强碱和金属盐,各原料之间的摩尔比为:

[0007] TiO_2 颗粒:1

[0008] 水:10~1000

[0009] 强碱:1~500

[0010] 金属盐:0.005~2

[0011] 所述的 TiO_2 颗粒为粒径 10-100nm 的金红石型、锐钛矿型或者两者的混合晶型二氧化钛,其来源包括市售的各类成品纳米 TiO_2 或者通过溶胶-凝胶法、水热法、沉淀法、等

离子体法、激光化学法、溅射法、气相水解法、微乳液法等制备得到的纳米 TiO₂ 粉末。

[0012] 所述的金属盐为 Ce、Cr 和 Cu 的可溶性盐中的一种，如硝酸亚铈、硝酸铬、硝酸铜。

[0013] 强碱为氢氧化钠或氢氧化钾。

[0014] 该类催化剂的制备工艺包括以下步骤：

[0015] 将强碱溶于水中制成强碱溶液；

[0016] 向强碱溶液中加入 TiO₂ 颗粒，搅拌 1 ~ 48 小时制得悬浊液；

[0017] 对悬浊液进行水热处理，水热时间为 1 ~ 60 小时，水热温度为 100 ~ 300℃；

[0018] 水热处理后的样品经酸洗、干燥后得到 TiO₂ 纳米管载体，干燥温度为 40 ~ 150℃，干燥时间 1 ~ 36 小时，酸洗 2 ~ 12 小时；

[0019] 向 TiO₂ 纳米管载体中加入金属盐的溶液，搅拌 1 ~ 72 小时后经干燥、灼烧后制得脱硝催化剂样品，干燥温度为 40 ~ 150℃，干燥时间为 1 ~ 36 小时，灼烧温度为 200 ~ 700℃，灼烧时间为 1 ~ 20 小时。

[0020] 该类催化剂制备过程中用强碱对 TiO₂ 进行水热处理后，会形成排列混乱的层状结构，再经过酸洗之后，排列混乱的层状结构将卷曲形成层状纳米管结构，与其他形式的 TiO₂ 相比，这种结构具有比表面积大、孔体积大等优点。相对 Mn、V、Fe、Ni 等 SCR 脱硝催化剂中常用的金属活性组分而言，Ce、Cr 和 Cu 负载在 TiO₂ 纳米管上具有更高的活性，在合适的制备条件下，反应温度为 250 ~ 450℃、空速为 150000h⁻¹ 时，可以维持 85% 以上的脱硝活性；另一方面，Ce、Cr 和 Cu 负载在其他形式的 TiO₂ 上的脱硝活性低于负载在纳米管上的活性。

[0021] 本发明工艺简单，易掌握，制备的脱硝催化剂具有良好的脱硝活性、选择性和稳定性。

具体实施方式

[0022] 实施例 1：

[0023] 原料摩尔比为二氧化钛：水：氢氧化钠：硝酸亚铈 = 1 : 100 : 3 : 0.06，二氧化钛采用商用 P25 (德国 Degussa 公司生产，颗粒粒径 20-45nm，其中含锐钛矿 TiO₂ 约 70%，金红石约 30%)。将氢氧化钠溶于水中制备得浓碱溶液，再向强碱溶液中加入 P25 搅拌 12 小时，然后倒入水热釜中 150℃ 水热 24 小时，水热后的样品用稀盐酸洗涤 7 小时，过滤、80℃ 干燥 16 小时后加入水溶解的硝酸亚铈，经搅拌 12 小时后 80℃ 干燥 16 小时，最后 300℃ 灼烧 5 小时得到催化剂成品。

[0024] 将制备的催化剂研磨筛分，取 40 ~ 60 目颗粒，放入固定床石英管反应器中进行活性和选择性测试，反应温度为 250 ~ 450℃、空速为 150000h⁻¹ 的条件下，脱硝效率稳定在 85% 以上，SO₂ 氧化率低于 1%。模拟烟气由 N₂、O₂、NO、NH₃ 和 SO₂ 组成，其中 NO600ppm，NH₃600ppm，SO₂1000ppm。

[0025] 实施例 2：

[0026] 原料摩尔比为二氧化钛：水：氢氧化钠：硝酸亚铈 = 1 : 500 : 20 : 0.1，二氧化钛采用水热法制备的锐钛矿 TiO₂，粒径 10nm。将氢氧化钠溶于水中制备得浓碱溶液，再向强碱溶液中加入 TiO₂ 搅拌 15 小时，然后倒入水热釜中 130℃ 水热 36 小时，水热后的样品用稀盐酸洗涤 7 小时，过滤、60℃ 干燥 15 小时后加入水溶解的硝酸亚铈，经搅拌 15 小时后 60℃ 干燥 15 小时，最后 400℃ 灼烧 3 小时得到催化剂成品。

[0027] 将制备的催化剂研磨筛分,取 40 ~ 60 目颗粒,放入固定床石英管反应器中进行活性和选择性测试,反应温度为 250 ~ 450℃、空速为 150000h⁻¹ 的条件下,脱硝效率稳定在 85% 以上,SO₂ 氧化率低于 1%。模拟烟气由 N₂、O₂、NO、NH₃ 和 SO₂ 组成,其中 NO600ppm, NH₃600ppm, SO₂1000ppm。

[0028] 实施例 3:

[0029] 原料摩尔比为二氧化钛:水:氢氧化钠:硝酸亚铈=1:800:70:1,二氧化钛采用溶胶-凝胶法制备的锐钛矿 TiO₂,粒径 15nm。将氢氧化钠溶于水制备得浓碱溶液,再向强碱溶液中加入 TiO₂ 搅拌 12 小时,然后倒入水热釜中 200℃ 水热 16 小时,水热后的样品用稀盐酸洗涤至 9 小时,过滤、100℃ 干燥 8 小时后加入水溶解的硝酸亚铈,经搅拌 12 小时后 100℃ 干燥 8 小时,最后 400℃ 灼烧 7 小时得到催化剂成品。

[0030] 将制备的催化剂研磨筛分,取 40 ~ 60 目颗粒,放入固定床石英管反应器中进行活性和选择性测试,反应温度为 250 ~ 450℃、空速为 150000h⁻¹ 的条件下,脱硝效率稳定在 85% 以上,SO₂ 氧化率低于 1%。模拟烟气由 N₂、O₂、NO、NH₃ 和 SO₂ 组成,其中 NO600ppm, NH₃600ppm, SO₂1000ppm。

[0031] 实施例 4:

[0032] 原料摩尔比为二氧化钛:水:氢氧化钾:硝酸铬=1:100:3:0.09,二氧化钛采用商用 P25(德国 Degussa 公司生产,颗粒粒径 20-45nm,其中含锐钛矿 TiO₂ 约 70%,金红石约 30%)。将氢氧化钾溶于水制备得浓碱溶液,再向强碱溶液中加入 P25 搅拌 12 小时,然后倒入水热釜中 150℃ 水热 24 小时,水热后的样品用稀盐酸洗涤 9 小时,过滤、80℃ 干燥 16 小时后加入水溶解的硝酸亚铈,经搅拌 12 小时后 80℃ 干燥 16 小时,最后 500℃ 灼烧 5 小时得到催化剂成品。

[0033] 将制备的催化剂研磨筛分,取 40 ~ 60 目颗粒,放入固定床石英管反应器中进行活性和选择性测试,反应温度为 300 ~ 420℃、空速为 150000h⁻¹ 的条件下,脱硝效率稳定在 85% 以上,SO₂ 氧化率低于 1%。模拟烟气由 N₂、O₂、NO、NH₃ 和 SO₂ 组成,其中 NO600ppm, NH₃600ppm, SO₂1000ppm。

[0034] 实施例 5:

[0035] 原料摩尔比为二氧化钛:水:氢氧化钠:硝酸铜=1:200:10:0.1,二氧化钛采用商用 P25(德国 Degussa 公司生产,颗粒粒径 20-45nm,其中含锐钛矿 TiO₂ 约 70%,金红石约 30%)。将氢氧化钠溶于水制备得浓碱溶液,再向强碱溶液中加入 P25 搅拌 12 小时,然后倒入水热釜中 150℃ 水热 24 小时,水热后的样品用稀盐酸洗涤 10 小时,过滤、80℃ 干燥 16 小时后加入水溶解的硝酸亚铈,经搅拌 12 小时后 80℃ 干燥 16 小时,最后 600℃ 灼烧 5 小时得到催化剂成品。

[0036] 将制备的催化剂研磨筛分,取 40 ~ 60 目颗粒,放入固定床石英管反应器中进行活性和选择性测试,反应温度为 300 ~ 420℃、空速为 150000h⁻¹ 的条件下,脱硝效率稳定在 80% 以上,SO₂ 氧化率低于 1%。模拟烟气由 N₂、O₂、NO、NH₃ 和 SO₂ 组成,其中 NO600ppm, NH₃600ppm, SO₂1000ppm。

[0037] 实施例 6:

[0038] 原料摩尔比为二氧化钛:水:氢氧化钠:硝酸亚铈=1:10:1:0.005,二氧化钛采用商用 P25(德国 Degussa 公司生产,颗粒粒径 20-45nm,其中含锐钛矿 TiO₂ 约 70%,

金红石约 30%)。将氢氧化钠溶于水中制备得浓碱溶液,再向强碱溶液中加入 P25 搅拌 1 小时,然后倒入水热釜中 100℃水热 60 小时,水热后的样品用稀盐酸洗涤 2 小时,过滤、40℃干燥 60 小时后加入水溶解的硝酸亚铈,经搅拌 1 小时后 40℃干燥 36 小时,最后 200℃灼烧 20 小时得到催化剂成品。

[0039] 将制备的催化剂研磨筛分,取 40 ~ 60 目颗粒,放入固定床石英管反应器中进行活性和选择性测试,反应温度为 250 ~ 450℃、空速为 150000h⁻¹ 的条件下,脱硝效率稳定在 80%以上,SO₂ 氧化率低于 1%。模拟烟气由 N₂、O₂、NO、NH₃ 和 SO₂ 组成,其中 NO600ppm, NH₃600ppm, SO₂1000ppm。

[0040] 实施例 7:

[0041] 原料摩尔比为二氧化钛:水:氢氧化钠:硝酸亚铈=1:1000:500:2,二氧化钛采用商用 P25(德国 Degussa 公司生产,颗粒粒径 20-45nm,其中含锐钛矿 TiO₂ 约 80%,金红石约 30%)。将氢氧化钠溶于水中制备得浓碱溶液,再向强碱溶液中加入 P25 搅拌 48 小时,然后倒入水热釜中 300℃水热 1 小时,水热后的样品用稀盐酸洗涤 12 小时,过滤、150℃干燥 1 小时后加入水溶解的硝酸亚铈,经搅拌 72 小时后 150℃干燥 1 小时,最后 700℃灼烧 1 小时得到催化剂成品。

[0042] 将制备的催化剂研磨筛分,取 40 ~ 60 目颗粒,放入固定床石英管反应器中进行活性和选择性测试,反应温度为 250 ~ 450℃、空速为 150000h⁻¹ 的条件下,脱硝效率稳定在 70%以上,SO₂ 氧化率低于 1%。模拟烟气由 N₂、O₂、NO、NH₃ 和 SO₂ 组成,其中 NO600ppm, NH₃600ppm, SO₂1000ppm。