

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 29/70 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03813986.3

[45] 授权公告日 2007年3月21日

[11] 授权公告号 CN 1305568C

[22] 申请日 2003.6.3 [21] 申请号 03813986.3

[30] 优先权

[32] 2002.6.17 [33] JP [31] 175187/2002

[32] 2002.11.26 [33] JP [31] 341623/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/007017 2003.6.3

[87] 国际公布 WO2003/106026 日 2003.12.24

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.16

[73] 专利权人 住友金属矿山株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 杉山正史 曾田健吾

[56] 参考文献

JP10-286466A 1998.10.27

JP9-884A 1997.1.7

JP6-47255A 1994.2.22

US5041272A 1991.8.20

CN1253858A 2000.5.24

CN1114240A 1996.1.3

JP9-38502A 1997.2.10

JP8-38906A 1996.2.13

审查员 孙海燕

[74] 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

代理人 陈文平

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

净化废气的催化剂和方法

[57] 摘要

用质子型 β 沸石作催化剂。通过在还原剂甲醇和/或二甲基醚的存在下使废气与催化剂接触，还原除去含过量氧的废气中的氧化氮。希望质子型 β 沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 20 ~ 70。由此，即使对于含氧化硫的废气，本发明的催化剂也具有优秀的脱硝性能和耐久性，并且即使当废气处于相对低的温度 300 ~ 400℃，其脱硝性能也不会退化。

1. 一种质子型 β 沸石用于净化废气的催化剂的应用, 该催化剂在甲醇和/或二甲基醚的存在下还原除去含过量氧的废气中的氧化氮, 其特征在于所述催化剂中包含质子型 β 沸石。

2. 根据权利要求 1 的应用, 其特征在于质子型 β 沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 20 ~ 70。

3. 净化废气的方法, 其特征在于所述方法包括如下步骤: 在还原剂甲醇和/或二甲基醚的存在下, 通过使废气与质子型 β 沸石催化剂接触, 还原除去含过量氧的废气中的氧化氮。

4. 根据权利要求 3 的净化废气的方法, 其特征在于质子型 β 沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 20 ~ 70。

净化废气的催化剂和方 法

技术领域

本发明涉及一种净化废气的催化剂以及使用该催化剂净化废气的方法，用于除去各种来自锅炉、柴油发动机或柴油机车和来自工业生产设备的燃烧废气中所含的氧化氮（ NO_x ）。

背景技术

各种来自工厂、电力设备、其它工业生产设备和机动车的废气中含有氧化氮（ NO_x ）如一氧化氮和二氧化氮。该 NO_x 不仅特别影响人体的呼吸系统，而且引起酸雨，这已被视为全球环境保护的问题之一。因此，希望开发出一种能有效除去各种废气中氧化氮的技术。

在迄今所知的除去该氧化氮的方法中，有一种用于机动车（汽油机动车）废气处理的三元催化剂和一种使用氨作为还原剂的选择催化还原法。但是三元催化法不能适用于含过量氧的废气，即氧的量超过完全氧化废气中残留的未燃烧的碳氢化合物或一氧化碳所需的理论量。

同时，在迄今所知的从含过量氧的废气中还原/除去 NO_x 的方法中，还有一种选择催化还原法，使用包含 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 的催化剂和使用氨作为还原剂。然而，以这种方式不容易照顾周全，因为使用了气味很重且有害的氨，并且设备尺寸变大，因为需要特殊的装置限制未反应氨的扩散。因此，它不适用于小尺寸废气源或移动废气源，并且在经济效率方面也不理想。

近几年来，已经报导了使用残留在含过量氧的贫燃废气（例如，柴油发动机）中的未燃烧的碳氢化合物作为还原剂能促进废气中 NO_x 的还原反应。自该报导之后，已经开发出各种促进 NO_x 还原反应的催化剂，并作了许多报导，例如，氧化铝和注入了过渡金属的氧化铝对

于使用碳氢化合物作为还原剂的 NO_x 还原/除去反应很有效。

使用碳氢化合物作为还原剂来还原/除去含过量氧的燃烧废气中的氧化氮的催化剂例子，除了氧化铝和注入了过渡金属的氧化铝外，已经报导的催化剂还包括含 0.1 ~ 4 重量% Cu, Fe, Cr, Zn, Ni 或 V 的氧化铝或氧化硅-氧化铝（参见特开平 04-284848）。

此外，还报导了当氧化铝中注入了 Pt 和类似物时， NO_x 的还原反应甚至可在 200 ~ 300 °C 的低温范围内进行。（参见特开平 04-267946，特开平 05-68855 和特开平 05-103949）。然而，使用该贵金属的催化剂有缺陷，它难以选择性地进行还原反应，转化为无害的 N_2 ，这是因为过度促进了还原剂碳氢化合物的燃烧反应，或者因为产生了大量被视为全球变暖引发介质之一的副产物 N_2O 。

此外，还报导了在含过量氧的废气中使用碳氢化合物作还原剂，用注入了银的氧化铝或类似物使 NO_x 还原反应选择性地进行（参见 JP 特开平 04-281844）。在该报导之后，发展和报导了许多相似的使用含银催化剂用于还原/除去 NO_x 的方法（参见特开平 04-354536）。

但是，每一种使用除 NO_x 催化剂净化废气的方法都有一个问题，废气中含有氧化硫和过量氧，大大降低了除 NO_x 的性能，并且可实际使用的耐久性不够。此外，还有一个问题，如果废气处于相对低的温度 300 ~ 400 °C，则除 NO_x 的性能也低。

此外，还报导了在有机化合物共存条件下，使用氢化沸石催化剂或注入了 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 及类似物的沸石催化剂还原/除去 NO_x 的方法，并且作为沸石，列出了 Y 型沸石，L 型沸石，硅铝钾沸石-毛沸石混合的晶体型沸石，镁碱沸石和 ZSM-5-型沸石（参见日本专利 No.2139645）。此外，还报导了在甲醇存在下使用质子型沸石还原/除去 NO_x 的方法，并且作为沸石，列出了 Y 型沸石，ZSM-5-型沸石和丝光沸石。

然而，每一种使用上述特定沸石催化剂还原/除去 NO_x 的方法不能获得切实可行的令人满意的除 NO_x 性能，因而目前还不能投入实际应

用中。

考虑到这些情况，本发明的目的之一是提供净化废气的催化剂，即使对于含氧化硫的废气，其也具有优秀的除 NO_x 性能和耐久性，并且即使当废气处于相对低的温度 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ ，也具有高脱硝性能和优秀的实用性；还提供一种使用该催化剂净化废气的方法。

发明公开

为了达成上述目的，根据本发明的净化废气的催化剂在甲醇和/或二甲基醚存在下，能够还原和除去有过量氧存在的废气中的氧化氮，其特征在于其由质子型 β 沸石组成。

此外，为了还原和除去废气中的氧化氮，根据本发明的净化废气的方法包括如下步骤：在还原剂甲醇和/或二甲基醚的存在下，将有过量氧存在的废气与质子型 β 沸石催化剂接触。

在根据本发明的废气净化催化剂和净化废气的方法中，希望质子型 β 沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 $20 \sim 70$ 。

本发明能提供具有优秀除 NO_x 性能和耐久性的净化废气催化剂，并且通过使用该催化剂，可以有效地除去有过量氧存在的废气中的 NO_x 。此外，即使对于含大量氧化硫的废气，根据本发明的废气净化催化剂也显示出高的除 NO_x 的效率，并且其实用性也非常优秀，因为即使当废气处于相对低的温度 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ ，其脱硝性能也不会退化。

实施本发明的最佳方式

在脱除有过量氧存在的废气中的氧化氮时，本发明使用质子型 β 沸石作为催化剂。作为沸石，除了 β 型之外，还有许多类型如 Y 型，L 型，ZSM-5 型（FMI），丝光沸石及类似物，在这些中，很明显质子型 β 沸石即氢化的 β 沸石对于净化含氧化硫的废气特别有效。也就是说，通过使用质子型 β 沸石，在甲醇和/或二甲基醚的存在下，能够还原和除去含氧化硫的废气中的氧化氮。

例如，通过下述方法制备质子型 β 沸石：用含水的硝酸铵溶液及

类似物处理 β 沸石，使其成为铵型，然后将其灼烧使氨逸出。此外，可根据用途将质子型 β 沸石模塑和整形成各种形状的催化剂。

从除去 NO_x 的脱硝性能考虑，希望质子型 β 沸石的氧化硅(SiO_2)-氧化铝(Al_2O_3)的摩尔比为20~70。摩尔比在40以上时，脱硝性能容易退化，并且考虑到抗热和抗蒸汽的稳定性，更希望 SiO_2 - Al_2O_3 的摩尔比为20~40。

可通过常规的模塑方法将质子型 β 沸石模塑成各种形状如球形，蜂窝形，粒状及类似形状。该形状和尺寸可根据催化剂的使用条件任意选择。此外，可用如下方法制备催化剂：通过冲刷或其它方式将质子型 β 沸石涂布到具有耐火结构并在废气流动方向上有部分通孔的载体板表面上。

作为净化含有氧化氮并且有过量氧存在的废气的方法，可在甲醇和/或二甲基醚的存在下将废气和本发明的上述质子型 β 沸石催化剂接触。共存于废气中作为还原剂的甲醇和/或二甲基醚的量可根据除 NO_x 的效率或操作上所需的操作成本任意选择，但是典型地，希望废气对氧化氮的摩尔比（以碳(C)计）为0.5~5级。

作为本发明适用的含氧化氮的废气，有来自各种燃烧设备如锅炉或类似物、柴油机车的内燃机或固定发动机或类似物，和工业生产设备如硝酸生产设备的废气。这些废气通常含有还原成分如CO、HC(碳化氢)和 H_2 ，和氧化成分如 NO_x 和 O_2 ，但是含氧量超过了氧化成分完全氧还原反应所需的化学计量用量。通过在甲醇和/或二甲基醚的存在下，使废气和本发明的催化剂接触，可将有过量氧存在的废气中的 NO_x 还原和分解成 N_2 和 H_2O 。

希望在使用根据本发明的催化剂净化废气的方法中，气体空速为 $1000 \sim 100000 \text{mh}^{-1}$ ，但不应认为这是对其的限制。此外，即使当废气处于相对低的温度 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ ，也能获得与高温情形相同的优秀的脱硝性能。除此之外，即使对于含氧化硫的废气，本发明的催化剂也具有优秀的脱硝性能，并且其耐久性也很优秀。

同时，当用根据本发明的方法处理废气时，根据反应的条件，排

出气体中的未燃烧的甲醇或二甲基醚和贫燃产物。在该情形中，可通过使废气与氧化催化剂接触除去甲醇或二甲基醚和贫燃产物，该氧化催化剂例如以贵金属如 Pt 或 Pd 为载体的。

实施方案

通过在 450°C 下灼烧市售的 NH_4 型 β 沸石 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比: 27) 5 小时, 获得质子型 β 沸石。将该沸石加压成形, 使之成为粒径 350 ~ 500 μm 的粒子, 将其定义为本发明的催化剂 1。此外, 使用上述方法, 不同之处在于使用市售的 NH_4 型 β 沸石 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比: 37), 获得另一种质子型 β 沸石。在此将该沸石定义为本发明的催化剂 2。

相应地, 作为对比例, 制备下述催化剂 C1 ~ C4。即, C1 为在 450°C 下灼烧商业上可获得的 NH_4 型 β 沸石 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比: 75) 5 小时所获得质子型 β 沸石。C2 为在 450°C 下灼烧商业上可获得的 NH_4 型 β 沸石 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比: 20) 5 小时所获得质子型 β 沸石。C3 为在 450°C 下灼烧市售的 NH_4 型 ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比: 75) 5 小时所获得质子型 ZSM-5。此外, C4 由携带 Co 的 β 沸石制得, 其可通过如下方法获得: 将 100g 离子交换水与 1.3g 醋酸钴四水合物混合, 将 10g 用上述催化剂 1 的方法获得的质子型 β 沸石 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比: 27) 分散在该溶液中, 在 60°C 下搅拌 12 小时, 然后过滤, 湿洗并在 110°C 下干燥, 之后在空气中在 500°C 下灼烧 3 小时。另外, 催化剂 4 中 Co 的数量为 2.7 重量%, 以金属对全部催化剂的比例计算。

将上述方法获得的催化剂 1, 2 和对比例的催化剂 C1 ~ C4 填塞入各个内径为 15mm 的钢制反应管中, 以形成催化体, 并将其固定在空气固定床连续反应器上。在各个反应管中, 作为废气试样, 以空速 30000 h^{-1} 通入由 NO : 1000ppm, O_2 : 10%, 甲醇: 1000ppm, H_2O : 10%, SO_2 : 100ppm 和其余为 N_2 组成的混合气, 评估各个催化剂的除 NO_x 性能。此时, 分别改变气体温度为 300, 350 和 400°C。

此外, 通过改变试样废气的气体组成, 用相同的方法评估各个催化剂的脱硝性能。即, 通过将上述废气试样中作为还原剂的甲醇:

1500ppm 改为二甲基醚：750ppm，并使用催化剂 1、C2 和 C3，评估脱硝性能。此外，将还原剂改为聚丙烯：500ppm 和 1000ppm 并使用催化剂 1，评估其脱硝性能。

同时，对于反应管出口的气体组合物的分析，用化学发光氧化氮分析仪测量 NO_x 浓度，并用带导热性检测器 Porapak Q 柱的气相色谱仪测量 N_2O 浓度。在任意催化剂中，在气体反应管的出口处几乎检测不到 N_2O 。根据下列公式计算反映催化剂除 NO_x 性能的除 NO_x 效率：

$$\text{除 NO}_x \text{效率} (\%) = [(\text{反应管入口处的 NO}_x \text{浓度} - \text{反应管出口处的 NO}_x \text{浓度}) / (\text{反应管入口处的 NO}_x \text{浓度})] \times 100$$

上述催化剂 1、2 和 C1~C4 的除 NO_x 性能示于下列表 1 中。结果很清楚，可看出在有大量氧化硫存在并含过量氧的废气中，根据本发明的催化剂 1 和 2 相比于对比例催化剂 C1~C4，具有非常优秀的除 NO_x 性能，即使该废气处于相对低的温度 300~400℃。而且，还可看出通过使用甲醇和/或二甲基醚作为还原剂，根据本发明的催化剂 1 和 2 显示出优秀的脱硝性能。同时，可看出也是质子型 β 沸石但是 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 75 的催化剂 C1 具有很低的除 NO_x 效率。

表 1

试样	催化剂	还原剂	除 NO_x 效率 (%)		
			300℃	350℃	400℃
1	催化剂 1	甲醇	64	88	95
2	催化剂 2	甲醇	59	81	90
3	催化剂 1	二甲基醚	64	84	93
4*	催化剂 C1	甲醇	18	27	35
5*	催化剂 C2	甲醇	22	46	56
6*	催化剂 C3	甲醇	17	32	51
7*	催化剂 C4	甲醇	42	66	67
8*	催化剂 C2	二甲基醚	24	44	58
9*	催化剂 C3	二甲基醚	15	35	52
10*	催化剂 1	丙烯 (500ppm)	27	40	61
11*	催化剂 1	丙烯 (1000ppm)	29	45	67

(注) 该表中的试样*为对比例。

然后, 通过使用上述根据本发明的催化剂 1 和对比例催化剂 C2 ~ C4, 评估催化剂的耐久性, 叙述如下。即, 作为废气试样, 向以上述相似方式布置的各个反应管中通入由 NO: 1000ppm, O₂: 10%, 甲醇: 1000ppm 或二甲基醚: 750ppm, H₂O: 10%, SO₂: 1000ppm 和其余为 N₂ 组成的混合气, 其条件为气体温度为 350℃, 空速为 30000h⁻¹, 持续 20 小时。

在上述耐久性测试之后, 向各个反应管中通入组成与上述试样相似的废气试样, 不同之处在于含 100ppmSO₂, 其条件为气体温度为 350℃和空速为 30000h⁻¹, 然后以上述相似方法获得除 NO_x 性能。所得结果示于下列表 2。

表 2

试样	催化剂	还原剂	除 NO _x 效率 (%)	
			耐久性测试之前	耐久性测试之后
12	催化剂 1	甲醇	88	83
13	催化剂 2	二甲基醚	84	80
14*	催化剂 C2	甲醇	46	41
15*	催化剂 C3	甲醇	32	30
16*	催化剂 C4	甲醇	66	54
17*	催化剂 C3	二甲基醚	35	32

(注) 该表中的试样*为对比例。

结果很清楚, 即使在 20 小时耐久测试中用含高浓度 SO₂ 的废气, 根据本发明由质子型 β 沸石制得的催化剂仍然保持了高活性, 具有优秀的耐久性。同时, 可看出关于对比例的催化剂, 具有低脱硝性能的质子型丝光沸石 C2 和质子型 ZSM-5 催化剂 C3 显示出有利的耐久性, 而由载有 Co 的 β 沸石制得并具有相对优秀的脱硝性能的催化剂 C4, 其耐久性较差。