



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106732537 A

(43)申请公布日 2017. 05. 31

(21)申请号 201611045169.4

B01J 35/04(2006.01)

(22)申请日 2016.11.24

B01D 53/86(2006.01)

(71)申请人 北京神雾电力科技有限公司

B01D 53/56(2006.01)

地址 102200 北京市昌平区振兴路2号中国气象科技园2号楼6层

B01D 53/50(2006.01)

申请人 湖北神雾热能技术有限公司

(72)发明人 吴道君 李军营 姜朝兴 杨晓波 王耀光

(74)专利代理机构 武汉智嘉联合知识产权代理事务所(普通合伙) 42231

代理人 周伟

(51)Int. Cl.

B01J 23/34(2006.01)

B01J 23/889(2006.01)

B01J 21/16(2006.01)

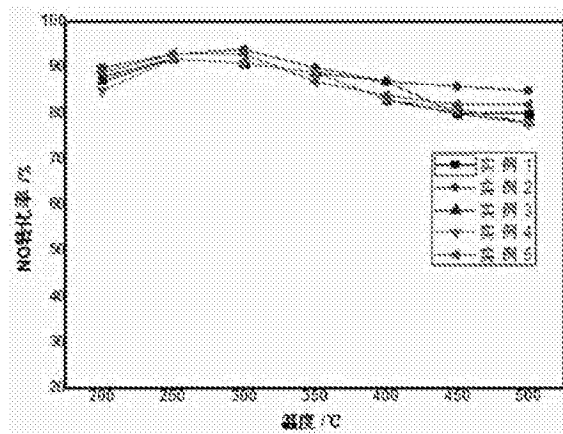
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法,催化剂包括凹凸棒土,含钨钛白粉,催化活性物质V2O5、MOx(金属氧化物),成型助剂,所述低温SCR催化剂制备步骤包括:制备改性凹凸棒土;以改性凹凸棒土和含钨钛白粉制备泥浆状载体;制备催化活性物质V2O5和MOx,得到催化剂粉末;将催化剂粉末与成型助剂混合制备催化剂成品。本发明的目的是提供一种脱硝效率高,使用寿命长,成本低廉的低温SCR脱销催化剂及制备方法。



1. 一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂,其特征在于:包括凹凸棒土,含钨钛白粉,催化活性物质V2O5、通式为 $M\text{O}_x$ 的金属氧化物,成型助剂,所述低温SCR催化剂制备方法包括以下步骤:

- (1) 制备改性凹凸棒土;
- (2) 取上述改性凹凸棒土和含钨钛白粉制备泥浆状载体;
- (3) 制备催化活性物质V2O5和 $M\text{O}_x$,得到催化剂粉末;
- (4) 将上述催化剂粉末与成型助剂混合制备成催化剂成品。

2. 根据权利要求1所述一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法其特征在于:所述金属氧化物是硝酸盐受热分解生成的金属氧化物,所述硝酸盐中的金属为锰、铁、铜、钴、钨中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法其特征在于:所述步骤(1)中制备改性凹凸棒土是

将凹凸棒土置于4-8mol/L、80℃的酸溶液中,机械搅拌8个小时;用去离子水将凹凸棒土水洗至中性,在80-105℃的温度下干燥12个小时,即得到改性凹凸棒土。

4. 根据权利要求1所述一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法其特征在于:所述步骤(2)中制备泥浆状载体是将改性凹凸棒土和含钨钛白粉干混、混合均匀,改性凹凸棒土重量组分为5~10份、含钨钛白粉重量组份为70~80份,然后加入去离子水、按照液固比1.5-2:1配制成泥浆状载体。

5. 根据权利要求1所述一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法其特征在于:所述步骤(3)中以干物质计偏钒酸铵重量组份为3~5份、硝酸盐重量组份为3~10份,将配制的偏钒酸铵溶液、硝酸盐溶液加入所述泥浆状载体,搅拌均匀,再利用旋转蒸发器减压蒸馏,蒸发除去水分干燥完全后,接着在300-500℃高温下煅烧,偏钒酸铵分解生成V2O5,硝酸盐分解生成对应 $M\text{O}_x$,得到催化活性物质;干燥煅烧后的物料研磨至400目,即得到催化剂粉体。

6. 根据权利要求1所述一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法其特征在于:所述步骤(4)中催化剂成品的制备是按将催化剂粉体、成型助剂置于搅拌器中,成型助剂重量组份为3~10份,加水和少量5%氨水,搅拌一段时间、制备成可塑性泥料,根据催化剂形状要求,将泥料制成催化剂毛坯,在一定湿度和温度下干燥,在500-650℃高温下焙烧一段时间即得到催化剂成品。

7. 根据权利要求1和6所述一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法其特征在于:所述成型助剂为硬脂酸、羧甲基纤维素钠、玻璃纤维、木棉和聚环氧乙烷、甘油、硬脂酸、羧甲基纤维素钠、玻璃纤维中的一种或几种的组合,其中硬脂酸、羧甲基纤维素钠、玻璃纤维、木棉和聚环氧乙烷、甘油、硬脂酸、羧甲基纤维素钠重量组分为1~3份,玻璃纤维重量组分为2~5份。

8. 根据权利要求3所述一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法其特征在于:所述酸溶液与凹凸棒土的液固比为2-4:1,酸溶液为硝酸、硫酸、盐酸溶液中的一种。

9. 根据权利要求5所述一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法其特征在于:所述偏钒酸铵溶液为将偏钒酸铵加入溶有少量乙醇胺的热水中,在100℃温度下搅拌2个小时得到的。

10. 根据权利要求5所述一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法其特征在于:所述减压蒸馏负压在600到1000Pa之间。

一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法

[0001]

技术领域

[0002] 本发明属于SCR脱硝技术领域,尤其涉及一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂的制备方法。

背景技术

[0003] 氮氧化物(NO_x)是通常是在火电厂、工业窑炉的燃料燃烧和机动车辆的尾气排放过程中产生,氮氧化物是产生酸雨和酸雾的主要原因之一,因此氮氧化物的减排工作一直是各国关注的重点。

[0004] 在氮氧化物(NO_x)排放控制技术中,SCR脱硝技术是以氨气为还原剂,选择性地将氮氧化物还原成氮气和水,由于其优异的脱硝效率和选择性,且技术成熟、稳定,成为目前脱硝市场的主流技术。SCR脱硝工艺的核心单元为SCR催化剂,催化剂的性能直接决定系统的脱硝效率,目前主要采用V2O5/TiO₂系列催化剂,但在实际应用中该催化剂存在着钛白粉(TiO₂)价格昂贵导致的催化剂成本较高和催化活性温度(300℃以上)要求高的局限。而在我国,一些工业窑炉如焦化炉、玻璃窑、水泥窑、陶瓷生产线等烟气温度较低,排放温度往往远低于300℃,电站锅炉在大气温度较低和低负荷运行时,烟气温度会较低,因此SCR脱硝催化剂达不到较高活性,烟气排放浓度将不能满足国家环保要求。当前低温SCR脱硝技术还不够成熟,并且低温SCR脱硝催化剂还面临着SO₂中毒和堵塞的问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种脱硝效率高,使用寿命长,成本相对低廉的低温SCR脱硝催化剂及制备方法。

[0006] 为达到以上目的,本发明提供的如下方案:

一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂,其特征在于:所述低温SCR催化剂为以凹凸棒土和含钨钛白粉制成载体,载体上负载催化活性物质V2O5、通式为MO_x的金属氧化物形成的催化剂,其制备方法包括以下步骤:

- (1) 制备改性凹凸棒土;
- (2) 取上述改性凹凸棒土和含钨钛白粉制备泥浆状载体;
- (3) 制备催化活性物质V2O5和MO_x,得到催化剂粉末;
- (4) 将上述催化剂粉末制备成催化剂成品。

[0007] 如上所述一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法其特征在于:所述步骤(1)中制备改性凹凸棒土是

将凹凸棒土置于4-8mol/L、80℃的酸溶液中,机械搅拌8个小时;用去离子水将凹凸棒土水洗至中性,在80-105℃的温度下干燥12个小时,即得到改性凹凸棒土。

[0008] 如上所述一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法其特征在于:所

述步骤(2)中制备泥浆状载体是将改性凹凸棒土和含钨钛白粉干混、混合均匀,改性凹凸棒土重量组分为5~10份、含钨钛白粉重量组份为70~80份,然后加入去离子水、按照液固比1.5-2:1配制成泥浆状载体。

[0009] 如上所述一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法其特征在于:所述步骤(3)制备催化活性物质V2O5和MO_x,得到催化剂粉末是以干物质计偏钒酸铵重量组份为3~5份、硝酸盐重量组份为3~10份,将配制的偏钒酸铵溶液、以硝酸盐配置硝酸盐溶液加入所述泥浆状载体,搅拌均匀,再利用旋转蒸发仪减压蒸馏,蒸发除去水分干燥完全后,接着在300-500℃高温下煅烧,偏钒酸铵分解生成V2O5,硝酸盐分解生成MO_x,得到催化活性物质;干燥煅烧后的物料研磨至400目,即得到催化剂粉体。

[0010] 如上所述一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法其特征在于:所述步骤(4)中催化剂成品的制备是按将催化剂粉体、成型助剂置于搅拌器中,成型助剂重量组份为3~10份,加水和少量5%氨水,搅拌一段时间、制备成可塑性泥料,根据催化剂形状要求,将泥料制成催化剂毛坯,在一定湿度和温度下干燥,在500-650℃高温下焙烧一段时间即得到催化剂成品。

[0011] 如上所述一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法其特征在于:所述酸溶液与凹凸棒土的液固比为2-4:1,酸溶液为硝酸、硫酸、盐酸溶液中的一种。

[0012] 如上所述一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法其特征在于:所述偏钒酸铵溶液为将偏钒酸铵加入溶有少量乙醇胺的热水中,在100℃温度下搅拌2个小时得到的。

[0013] 如上所述一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法其特征在于:所述硝酸盐溶液中的金属为锰、铁、铜、钴、钷中的一种或几种,其中硝酸锰采用工业级50%的硝酸锰溶液。

[0014] 如上所述一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法其特征在于:所述成型助剂为硬脂酸、羧甲基纤维素钠、玻璃纤维、木棉和聚环氧乙烷、甘油、硬脂酸、羧甲基纤维素钠、玻璃纤维中的一种或几种的组合,其中硬脂酸、羧甲基纤维素钠、玻璃纤维、木棉和聚环氧乙烷、甘油、硬脂酸、羧甲基纤维素钠重量组分为1~3份,玻璃纤维重量组分为2~5份。

[0015] 如上所述一种添加改性凹凸棒土的低温SCR催化剂及其制备方法其特征在于:所述减压蒸馏负压在600到1000Pa之间。

[0016] 本发明的有益效果:

1、凹凸棒土是一种具纤维纹理层链状过渡结构的粘土矿,具有吸附性和一定的可塑性及粘结力,对氨有选择性吸附作用,有助于催化剂塑造和成型,增加催化剂强度,有利于脱硝反应物的吸附和还原反应的进行;凹凸棒土还具有吸水保水性,能提高催化剂的弹性和抗热应力性能,降低了烟气中粉尘冲击带来的磨损和腐蚀,延长了催化剂的使用寿命;凹凸棒土资源丰富,价格低廉,以凹凸棒土取代部分含钨钛白粉,对资源进行了有效的利用,降低了催化剂生产成本。

[0017] 2、本发明中用硫酸或盐酸或硝酸对凹凸棒土进行改性处理,除去了凹凸棒土中含有对SCR脱硝不利的杂质,且由于凹凸棒土中八面体出现不均匀,不连续溶解以及局部四面体硅的溶蚀等因素,凹凸棒土孔道开放和直径扩大,比表面积增加,对催化活性重金属离

子的吸附能力增加,提高催化活性,增加催化剂脱硝效率。

[0018] 3、以改性凹凸棒土取代部分含钨钛白粉形成的载体,增加催化剂的比表面积,提高催化效率;赋予催化剂丰富的多级孔道结构,有利于传质的进行,防止烟气中有害物质在催化剂表面沉积。

[0019] 4、添加过度过渡金属锰、铁、铜、钴、铈的氧化物 $M\text{O}_x$,有助于氮氧化物的还原反应进行,增加了低温下的SCR脱硝活性;并能与低温环境中 SO_2 反应,抗 SO_2 中毒,可用于焦化炉、玻璃窑、水泥窑、陶瓷生产线等烟气温度较低工况条件下的氮氧化物脱除。

[0020]

附图说明

[0021] 如图1,为催化剂在不同温度下的脱硝效率。

具体实施方式

[0022] 实施例1:

将凹凸棒土置于 8mol/L 的 HCl 溶液中, 80°C 下搅拌8个小时,经水洗、干燥工艺后,研磨至400目。将改性好的凹凸棒土和含钨钛白粉按照1:5的比例干混均匀,加入去离子水制备成浆料,将配制好的偏钒酸铵溶液、硝酸锰溶液加入到上述浆料中,偏钒酸铵溶液按照五氧化二钒占载体重量百分比为1.5%加入,硝酸锰溶液按照锰氧化物占载体的重量百分比为5%加入。将上述浆料利用旋转蒸发仪减压蒸发除去水分。将干燥完全的物料在 500°C 高温下煅烧,激活活性,研磨至400目,得到催化剂粉体。按一定比例将催化剂粉体、成型助剂甲基纤维素、聚氧化乙烯、硬脂酸、单乙醇胺、乳酸、木浆棉、甘油和玻璃纤维,置于搅拌器中,加水和少量5%氨水,搅拌一段时间、制备成可塑性泥料。将泥料挤制成尺寸为 $150\times 150\times 1000\text{mm}$ 的20孔蜂窝状坯料。按照一定的干燥制度对上述坯料慢速均匀干燥,干燥完成后在最高温度为 480°C 温度下煅烧,得到催化剂成品。

[0023] 利用上述催化剂对模拟烟气进行脱硝实验,进气中 NO 浓度500ppm,控制 NH_3 和 NO 摩尔比为1:1, SO_2 浓度为500ppm, O_2 浓度5%, N_2 为平衡气,空速控制在 32000h^{-1} ,催化剂在 $200\text{--}450^\circ\text{C}$ 范围内,具有94%的脱硝效率。

[0024] 实施例2:

将凹凸棒土置于 8mol/L 的 HCl 溶液中, 80°C 下搅拌8个小时,经水洗、干燥工艺后,研磨至400目。将改性好的凹凸棒土和含钨钛白粉按照1:3的比例干混均匀,加入去离子水制备成浆料,将配制好的偏钒酸铵溶液、硝酸锰溶液、硝酸铈溶液加入到上述浆料中,偏钒酸铵溶液按照五氧化二钒占载体重量百分比为1.5%加入,硝酸锰溶液按照锰氧化物占载体重量百分比为5%加入,硝酸铈溶液按照二氧化铈占载体重量百分比为2%加入。将上述浆料利用旋转蒸发仪减压蒸发除去水分。将干燥完全的物料在 500°C 高温下煅烧,激活活性,研磨至400目,得到催化剂粉体。按一定比例将催化剂粉体、成型助剂甲基纤维素、聚氧化乙烯、硬脂酸、单乙醇胺、乳酸、木浆棉、甘油和玻璃纤维,置于搅拌器中,加水和少量5%氨水,搅拌一段时间、制备成可塑性泥料。将泥料挤制成尺寸为 $150\times 150\times 1000\text{mm}$ 的20孔蜂窝状坯料。按照一定的干燥制度对上述坯料慢速均匀干燥,干燥完成后在最高温度为 500°C 温度下煅烧,得到催化剂成品。

[0025] 利用上述催化剂对模拟烟气进行脱硝实验,进气中NO浓度500ppm,控制NH₃和NO摩尔比为1:1,SO₂浓度为500ppm,O₂浓度5%,N₂为平衡气,空速控制在32000h⁻¹,催化剂在200-500℃范围内,具有92%的脱硝效率。

[0026] 实施例3:

将凹凸棒土置于8mol/L的HCl溶液中,80℃下搅拌8个小时,经水洗、干燥工艺后,研磨至400目。将改性好的凹凸棒土和含钨钛白粉按照1:3的比例干混均匀,加入去离子水制备成浆料,将配制好的偏钒酸铵溶液、硝酸锰溶液、硝酸铁溶液加入到上述浆料中,偏钒酸铵溶液按照五氧化二钒占载体重量百分比为1.5%加入,硝酸锰溶液按照锰氧化物占载体重量百分比为5%加入,硝酸铁溶液按照氧化铁占载体重量百分比为2%加入。将上述浆料利用旋转蒸发器减压蒸发除去水分。将干燥完全的物料在500℃高温下煅烧,激活活性,研磨至400目,得到催化剂粉体。按一定比例将催化剂粉体、成型助剂甲基纤维素、聚氧化乙烯、硬脂酸、单乙醇胺、乳酸、木浆棉、甘油和玻璃纤维,置于搅拌器中,加水和少量5%氨水,搅拌一段时间、制备成可塑性泥料。将泥料挤制成尺寸为150×150×1000mm的20孔蜂窝状坯料。按照一定的干燥制度对上述坯料慢速均匀干燥,干燥完成后在最高温度为450℃温度下煅烧,得到催化剂成品。

[0027] 利用上述催化剂对模拟烟气进行脱硝实验,进气中NO浓度500ppm,控制NH₃和NO摩尔比为1:1,SO₂浓度为500ppm,O₂浓度5%,N₂为平衡气,空速控制在32000h⁻¹,催化剂在200-500℃范围内,具有87%的脱硝效率。

[0028] 实施例4:

将凹凸棒土置于4mol/L的H₂SO₄溶液中,80℃下搅拌8个小时,经水洗、干燥工艺后,研磨至400目。将改性好的凹凸棒土和含钨钛白粉按照1:4的比例干混均匀,加入去离子水制备成浆料,将配制好的偏钒酸铵溶液、硝酸锰溶液、硝酸铜溶液加入到上述浆料中,偏钒酸铵溶液按照五氧化二钒占载体重量百分比为1.3%加入,硝酸锰溶液按照锰氧化物占载体重量百分比为5%加入,硝酸铜溶液按照氧化铜占载体重量百分比为3%加入。将上述浆料利用旋转蒸发器减压蒸发除去水分。将干燥完全的物料在500℃高温下煅烧,激活活性,研磨至400目,得到催化剂粉体。按一定比例将催化剂粉体、成型助剂甲基纤维素、聚氧化乙烯、硬脂酸、单乙醇胺、乳酸、木浆棉、甘油和玻璃纤维,置于搅拌器中,加水和少量5%氨水,搅拌一段时间、制备成可塑性泥料。将泥料挤制成尺寸为150×150×1000mm的20孔蜂窝状坯料。按照一定的干燥制度对上述坯料慢速均匀干燥,干燥完成后在最高温度为430℃温度下煅烧,得到催化剂成品。

[0029] 利用上述催化剂对模拟烟气进行脱硝实验,进气中NO浓度500ppm,控制NH₃和NO摩尔比为1:1,SO₂浓度为500ppm,O₂浓度5%,N₂为平衡气,空速控制在32000h⁻¹,催化剂在200-500℃范围内,具有88%的脱硝效率。

[0030] 实施例5:

将凹凸棒土置于6mol/L的HNO₃溶液中,80℃下搅拌8个小时,经水洗、干燥工艺后,研磨至400目。将改性好的凹凸棒土和含钨钛白粉按照1:4的比例干混均匀,加入去离子水制备成浆料,将配制好的偏钒酸铵溶液、硝酸锰溶液、硝酸钴溶液加入到上述浆料中,偏钒酸铵溶液按照五氧化二钒占载体重量百分比为1.3%加入,硝酸锰溶液按照锰氧化物占载体重量百分比为5%加入,硝酸钴溶液按照氧化钴占载体重量百分比为3%加入。将上述浆料利用旋

转蒸发仪减压蒸发除去水分。将干燥完全的物料在500℃高温下煅烧,激活活性,研磨至400目,得到催化剂粉体。按一定比例将催化剂粉体、成型助剂甲基纤维素、聚氧化乙烯、硬脂酸、单乙醇胺、乳酸、木浆棉、甘油和玻璃纤维,置于搅拌器中,加水和少量5%氨水,搅拌一段时间、制备成可塑性泥料。将泥料挤制成尺寸为150×150×1000mm的20孔蜂窝状坯料。按照一定的干燥制度对上述坯料慢速均匀干燥,干燥完成后在最高温度为430℃温度下煅烧,得到催化剂成品。

[0031] 利用上述催化剂对模拟烟气进行脱硝实验,进气中NO浓度500ppm,控制NH₃和NO摩尔比为1:1,O₂浓度5%,N₂为平衡气,空速控制在32000h⁻¹,催化剂在200-500℃范围内,具有93%的脱硝效率。

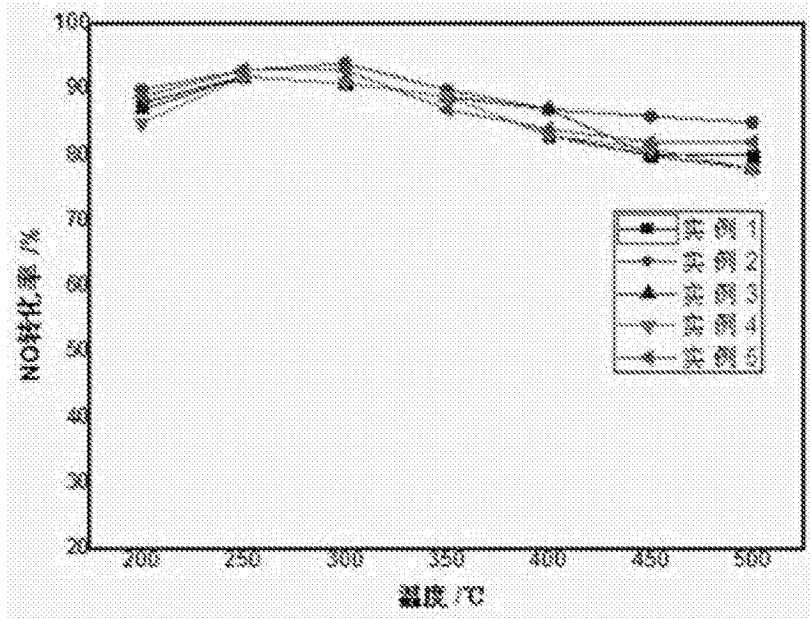


图1