



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112121816 A

(43) 申请公布日 2020.12.25

(21) 申请号 202011148341.5

(22) 申请日 2020.10.23

(71) 申请人 湖北群有长物环保科技有限公司

地址 433000 湖北省仙桃市刘口工业园

(72) 发明人 林勇 李军营 吴道君 王辉

(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 23/889 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

B01D 53/72 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种用于垃圾焚烧专用低温催化剂

(57) 摘要

一种用于垃圾焚烧专用低温催化剂,其特征
在于该催化剂按重量份计:纳米二氧化钛粉体、
二氧化硅粉体、主催化剂、稀土元素助催化剂、含
锰助催化剂、乳酸、硬脂酸、玻璃纤维、羟丙基甲
级纤维素、聚氧化乙烯、氨水。本发明可将NO_x、有
机物(二噁英等)同时去除,130℃时,其脱效率达
到90%,温度达到200℃时,脱硝效率达到100%,二
噁英去除率大于80%。本催化剂适用于垃圾焚烧
发电及其他垃圾焚烧的尾气脱硝等环保领域。

1. 一种用于垃圾焚烧专用低温催化剂,其特征在于该催化剂按重量份计:纳米二氧化钛粉体52~81份、二氧化硅粉体2.7~4.5份、主催化剂6~22份、稀土元素助催化剂1~15份、含锰助催化剂0~20份、乳酸2份、硬脂酸0.3份、玻璃纤维5份、羟丙基甲基纤维素0.5~3份、聚氧化乙烯0.6份、氨水7份。

2. 根据权利要求1所述的一种用于垃圾焚烧专用低温催化剂,其特征在于所述主催化剂为钒铁化合物,其中钒占钒铁化合物总量的1~10%。

3. 根据权利要求1所述的一种用于垃圾焚烧专用低温催化剂,其特征在于所述钒铁化合物包括含钒主催化剂原料、含铁主催化剂原料,所述含钒主催化剂原料为偏钒酸铵、五氧化二钒、单质钒,所述含铁主催化剂原料为硝酸亚铁、草酸亚铁、氧化铁、单质铁中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的一种用于垃圾焚烧专用低温催化剂,其特征在于所述稀土元素助催化剂为硝酸铈、硝酸镧、氧化铈、氧化镧中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的一种用于垃圾焚烧专用低温催化剂,其特征在于所述的含锰助催化剂为草酸锰、二氧化锰、硝酸锰、乙酸锰中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的一种用于垃圾焚烧专用低温催化剂的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

1) 称取含钒主催化剂原料、含铁主催化剂原料,混合后在650℃煅烧4h,取出后进行球磨,球磨的时间为8h,得到钒铁化合物粉末检测备用;

2) 泥料混合,称取纳米二氧化钛粉体和二氧化硅粉体混合粉料、步骤1)中的制备的钒铁化合物粉末,含锰助催化剂、稀土元素助催化剂、硬脂酸一起放入混炼机中干混20min;

3) 量取浓度为50%的乳酸,用水稀释,加入到已经混合均匀的固体粉料中,搅拌10min后加入浓度为20%的氨水;

4) 加入玻璃纤维和纸浆棉,搅拌15min后,缓慢加入单乙醇胺,继续搅20min后,按少量多次的原则分步加入蒸馏水;

5) 加入粘结剂,缓慢加入羟丙基甲基纤维素,搅拌10min后加入聚氧化乙烯,制得塑性优良的催化剂泥料;

6) 调质后的催化剂泥料进行真空成型挤出、60℃终温干燥,400℃终温煅烧,最终制得催化剂成品。

7. 根据权利要求6所述的一种用于垃圾焚烧专用低温催化剂的制备方法,其特征在于所述步骤1)中含钒主催化剂原料和含铁主催化剂原料按照1:10~20混合,在500~1200℃温度条件下煅烧4h,而后经过球磨机研磨成1~5 μ m的细颗粒。

一种用于垃圾焚烧专用低温催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于垃圾焚烧专用低温催化剂,本发明具备良好的换热性能、脱硝活性和较宽的温度窗口。

背景技术

[0002] 随着城市化进程的加快,以及生活水平的不断提升,生活垃圾的产生量与日俱增,多城市出现了“垃圾围城”现象。利用垃圾焚烧发电,不仅解决了垃圾处理问题,同时变废为宝,产生电能,其环境价值、经济价值较高。我国新建的垃圾焚烧发电厂数量逐年增加,焚烧法在生活垃圾处理方式中所占的比例也逐年上升,到2020年底,全国设市城市垃圾焚烧处理能力占总处理能力的50%以上。但不可避免的生活垃圾在焚烧过程中会产生含有颗粒物、HCL、SO₂、NO_x、二噁英等有害物质的烟气。

[0003] 2019年以来多地对垃圾焚烧污染控制提出了严于国标的要求,部分省市已开始推行超低排放,然而行业内广泛使用的“SNCR脱硝+干法脱酸+活性炭喷射+布袋除尘+湿法脱酸”等烟气污染物脱除工艺无法满足深度净化需求,尤其是对NO_x和有机物(含二噁英)的净化仍有较大提升空间,亟需研发可集成进入现有工艺、投资成本低、净化效率高的烟气污染物深度净化技术。

[0004] 在众多的烟气脱硝方法中,选择性催化还原(SCR)技术是目前发达国家采用最多的烟气脱硝方法。然而目前SCR催化剂多以钒基为基础,钒基催化剂在180℃以下时,催化剂的脱硝效率会迅速下降,当小于160℃时,催化剂脱硝效率很低,已经很难在工业上进行应用。同时去除垃圾焚烧烟气中的二噁英也是一大难题。故开发一种垃圾焚烧烟气净化专用催化剂,实现在低温条件NO_x、有机物(二噁英等)同时去除是最经济适合的选择,一方面,可实现环保要求,另一方面,该技术的成功应用蕴含着巨大的经济效益和环境效益。本催化剂的发明,旨在对垃圾焚烧烟气中的NO_x和二噁英同时去除。

发明内容

[0005] 本发明提供一种用于垃圾焚烧专用低温催化剂,以解决上述技术问题。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明方案采用的技术方案是:一种用于垃圾焚烧专用低温催化剂,该催化剂按重量份计:纳米二氧化钛粉体52~81份、二氧化硅粉体2.7~4.5份、主催化剂6~22份、稀土元素助催化剂1~15份、含锰助催化剂0~20份、乳酸2份、硬脂酸0.3份、玻璃纤维5份、羟丙基甲基纤维素0.5~3份、聚氧化乙烯0.6份、氨水7份。

[0007] 作为优选,所述主催化剂为钒铁化合物,其中钒占钒铁化合物总量的1~10%。

[0008] 作为优选,所述钒铁化合物包括含钒主催化剂原料、含铁主催化剂原料,所述含钒主催化剂原料为偏钒酸铵、五氧化二钒、单质钒,所述含铁主催化剂原料为硝酸亚铁、草酸亚铁、氧化铁、单质铁中的一种或多种。

[0009] 作为优选,所述稀土元素助催化剂为硝酸铈、硝酸镧、氧化铈、氧化镧中的至少一种。

[0010] 作为优选,所述的含锰助催化剂为草酸锰、二氧化锰、硝酸锰、乙酸锰中的至少一种。

[0011] 一种用于垃圾焚烧专用低温催化剂的制备方法,包括如下步骤:

1)称取含钒主催化剂原料、含铁主催化剂原料,混合后在650℃煅烧4h,取出后进行球磨,球磨的时间为为8h,得到钒铁化合物粉末检测备用;

2)泥料混合,称取纳米二氧化钛粉体和二氧化硅粉体混合粉料、步骤1)中的制备的钒铁化合物粉末,含锰助催化剂、稀土元素助催化剂、硬脂酸一起放入混炼机中干混20min;

3)量取浓度为50%的乳酸,用水稀释,加入到已经混合均匀的固体粉料中,搅拌10min后加入浓度为20%的氨水;

4)加入玻璃纤维和纸浆棉,搅拌15min后,缓慢加入单乙醇胺,继续搅20min后,按少量多次的原则分步加入蒸馏水;

5)加入粘结剂,缓慢加入羟丙基甲基纤维素,搅拌10min后加入聚氧化乙烯,制得塑性优良的催化剂泥料;

6)调质后的催化剂泥料进行真空成型挤出、60℃终温干燥,400℃终温煅烧,最终制得催化剂成品。

[0012] 作为优选,所述步骤1)中含钒主催化剂原料和含铁主催化剂原料按照1:10~20混合,在500~1200℃温度条件下煅烧4h,而后经过球磨机研磨成1~5 μ m的细颗粒。

[0013] 本发明采用纳米级的二氧化钛,尽量的增加催化剂的比表面积,有利于催化剂在低温条件下的脱硝效率。

[0014] 本发明催化剂的成型方法特征为先制备钒铁化合物,其中钒占钒铁化合物总量的1~10%,煅烧温度为800~1200℃,钒铁形成共融体。在通过粉碎机粉碎为1~5 μ m的颗粒。后续催化剂一体成型,保证了活性组分的均一性。

[0015] 本发明可将NO_x、有机物(二噁英等)同时去除,130℃时,其脱效率达到90%,温度达到200℃时,脱硝效率达到100%,二噁英去除率大于80%。本催化剂适用于垃圾焚烧发电及其他垃圾焚烧的尾气脱硝等环保领域。

具体实施方式

[0016] 为了便于理解本发明,下面将实施例对本发明进行更全面的描述。但是本发明可以以不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施例。相反的,提供这些实施例的目的是使对本发明的公开内容更加透彻全面。

[0017] 实施例1

1)称取5份偏钒酸铵、70份草酸亚铁,混合后在650℃煅烧4h,取出后进行球磨,球磨的时间为为8h,得到钒铁化合物粉末检测备用;

2)泥料混合,称取52份纳米二氧化钛粉体和2.7份二氧化硅粉体混合粉料、步骤1)中的制备的20份钒铁化合物粉末,10份草酸锰、10份硝酸铈、0.3份硬脂酸一起放入混炼机中干混20min;

3)量取2份浓度为50%的乳酸,用水稀释至25份,加入到已经混合均匀的固体粉料中,搅拌10min后加入7份浓度为20%的氨水;

4)加入5份玻璃纤维和3.6份纸浆棉,搅拌15min后,缓慢加入6.5份单乙醇胺,继续搅

20min后,按少量多次的原则分步加入120份蒸馏水;

5) 加入粘结剂,缓慢加入0.5份羟丙基甲基纤维素,搅拌10min后加入0.6份聚氧化乙烯,制得塑性优良的催化剂泥料;

6) 调质后的催化剂泥料进行真空成型挤出、60℃终温干燥,400℃终温锻烧,最终制得催化剂成品。

[0018] 实施例2

1) 称取5份偏钒酸铵、70份草酸亚铁,混合后在650℃煅烧4h,取出后进行球磨,球磨的时间为为8h,得到钒铁化合物粉末检测备用;

2) 泥料混合,称取60份纳米二氧化钛粉体和3.1份二氧化硅粉体混合粉料、步骤1)中的制备的22份钒铁化合物粉末,20份草酸锰、15份硝酸镧、0.3份硬脂酸一起放入混炼机中干混20min;

3) 量取2份浓度为50%的乳酸,用水稀释至25份,加入到已经混合均匀的固体粉料中,搅拌10min后加入7份浓度为20%的氨水;

4) 加入5份玻璃纤维和3.6份纸浆棉,搅拌15min后,缓慢加入6.5份单乙醇胺,继续搅20min后,按少量多次的原则分步加入120份蒸馏水;

5) 加入粘结剂,缓慢加入3份羟丙基甲基纤维素,搅拌10min后加入0.6份聚氧化乙烯,制得塑性优良的催化剂泥料;

6) 调质后的催化剂泥料进行真空成型挤出、60℃终温干燥,400℃终温锻烧,最终制得催化剂成品。

[0019] 实施例3

1) 称取10份偏钒酸铵、90份草酸亚铁,混合后在650℃煅烧4h,取出后进行球磨,球磨的时间为为8h,得到钒铁化合物粉末检测备用;

2) 泥料混合,称取70份纳米二氧化钛粉体和3.5份二氧化硅粉体混合粉料、步骤1)中的制备的15份钒铁化合物粉末,20份草酸锰、10份硝酸铈、0.3份硬脂酸一起放入混炼机中干混20min;

3) 量取2份浓度为50%的乳酸,用水稀释至25份,加入到已经混合均匀的固体粉料中,搅拌10min后加入7份浓度为20%的氨水;

4) 加入5份玻璃纤维和3.6份纸浆棉,搅拌15min后,缓慢加入6.5份单乙醇胺,继续搅20min后,按少量多次的原则分步加入120份蒸馏水;

5) 加入粘结剂,缓慢加入2份羟丙基甲基纤维素,搅拌10min后加入0.6份聚氧化乙烯,制得塑性优良的催化剂泥料;

6) 调质后的催化剂泥料进行真空成型挤出、60℃终温干燥,400℃终温锻烧,最终制得催化剂成品。

[0020] 实施例4

1) 称取10份偏钒酸铵、90份草酸亚铁,混合后在650℃煅烧4h,取出后进行球磨,球磨的时间为为8h,得到钒铁化合物粉末检测备用;

2) 泥料混合,称取290份纳米二氧化钛粉体和二氧化硅粉体混合粉料、步骤1)中的制备的10份钒铁化合物粉末,5份草酸锰、5份硝酸铈、0.3份硬脂酸一起放入混炼机中干混20min;

3) 量取2份浓度为50%的乳酸,用水稀释至25份,加入到已经混合均匀的固体粉料中,搅拌10min后加入7份浓度为20%的氨水;

4) 加入5份玻璃纤维和3.6份纸浆棉,搅拌15min后,缓慢加入6.5份单乙醇胺,继续搅20min后,按少量多次的原则分步加入120份蒸馏水;

5) 加入粘结剂,缓慢加入1.5份羟丙基甲基纤维素,搅拌10min后加入0.6份聚氧化乙烯,制得塑性优良的催化剂泥料;

6) 调质后的催化剂泥料进行真空成型挤出、60℃终温干燥,400℃终温锻烧,最终制得催化剂成品。

[0021] 实施例5

1) 称取10份偏钒酸铵、40份草酸亚铁,混合后在650℃煅烧4h,取出后进行球磨,球磨的时间为8h,得到钒铁化合物粉末检测备用;

2) 泥料混合,称取81份纳米二氧化钛粉体和4.5份二氧化硅粉体混合粉料、步骤1)中的制备的6份钒铁化合物粉末,22份草酸锰、15份硝酸铈、0.3份硬脂酸一起放入混炼机中干混20min;

3) 量取2份浓度为50%的乳酸,用水稀释至25份,加入到已经混合均匀的固体粉料中,搅拌10min后加入7份浓度为20%的氨水;

4) 加入5份玻璃纤维和3.6份纸浆棉,搅拌15min后,缓慢加入6.5份单乙醇胺,继续搅20min后,按少量多次的原则分步加入120份蒸馏水;

5) 加入粘结剂,缓慢加入2.5份羟丙基甲基纤维素,搅拌10min后加入0.6份聚氧化乙烯,制得塑性优良的催化剂泥料;

6) 调质后的催化剂泥料进行真空成型挤出、60℃终温干燥,400℃终温锻烧,最终制得催化剂成品。

[0022] 对比例

先将一定量的TiO₂(纳米级)置于捏合机中搅拌,加入玻璃纤维(0.1~0.3mm)、陶土和粘结剂等混合于捏合机中搅拌1h。然后将一定比例的(CH₃COO)₂Mn·4H₂O和Ce(NO₃)₃·6H₂O分别溶解并均匀洒入捏合机中,控制含水量,搅拌2h,将捏合好的膏料涂覆于钢网上,在400~500℃下焙烧2h得到Mn-Ce/TiO₂低温催化剂。

[0023] 截取40mm×40mm×50mm用实施例1-5及对比例的方法制得的催化剂,置于SCR催化剂评测装置中,空速为6250h⁻¹,烟气中NO的起始浓度为600ppm,NO₂为15ppm,水蒸气水10%,氨氮比为1:1,测得数据如表1。

[0024] 表1 实施例1-5及对比例的活性评价结果数据表

	反应温度℃	NO _x 转化率%	甲苯转化率%	丙酮转化率%
实施例1	160	90	30	50
实施例2	160	90	60	75
实施例3	160	95	70	95
实施例4	160	95	80	90
实施例5	200	100	90	95
对比例	160	55	22	35

通过表1可知,本发明催化剂脱硝效率均达到90%以上,相对于对比例具有更好的脱硝

性能。

[0025] 本发明催化剂先制备钒铁化合物,在通过粉碎机粉碎为1~5 μm 的颗粒。后续催化剂一体成型,保证了活性组分的均一性。本发明催化剂适用于垃圾焚烧协同去除延期中的二噁英及氮氧化物以及其它行业低温130 $^{\circ}\text{C}$ ~200 $^{\circ}\text{C}$ 之间的脱硝行业。

[0026] 本发明所述的实施例仅仅是对本发明的优选实施方式进行的描述,并非对本发明构思和范围进行限定,在不脱离本发明涉及思想的前提下,本领域中工程技术人员对本发明的技术方案作出的各种变形和改进,均应落入本发明的保护范围,本发明请求保护的技术内用,已经全部记载在权利要求书中。