



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102962055 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 13

(21) 申请号 201210491238. X

(22) 申请日 2012. 11. 22

(71) 申请人 中节能六合天融环保科技有限公司

地址 100085 北京市海淀区上地三街 9 号嘉
华大厦 E 座 6 层

(72) 发明人 朱彤 林德海 王昕竑 王中原
宋宝华 杨剑

(51) Int. Cl.

B01J 23/28 (2006. 01)

B01J 23/885 (2006. 01)

B01J 23/887 (2006. 01)

B01D 53/90 (2006. 01)

B01D 53/56 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种钼基低温脱硝催化剂及制备方法

(57) 摘要

一种钼基低温脱硝催化剂及制备方法,其特征是,该催化剂是以 TiO_2 为载体,以钼的氧化物为活性组分,并添加金属 V、W、Cu、Ni、Zn、Ce 的氧化物的一种或多种为助剂,制备的催化剂中活性成分占催化剂的 1~15%。本催化剂的制备工艺包括:超声混料、烘干、破碎、煅烧。本发明制备的催化剂在以氨为还原剂,温度在 130℃ 时能达到 80% 的脱硝效率,催化剂达到 99% 的活性窗口温度在 150~446℃ 之间,制备时经过烘干和焙烧工艺,提高了催化剂的比表面积和稳定性,提高了催化剂的使用寿命,因此有很好的工业应用前景。适用于烟气低温脱硝催化工艺。

1. 一种钼基低温脱硝催化剂及制备方法,其特征是,催化剂以氧化钼为活性组分;以 TiO_2 为载体;其中 MoO_3 占 TiO_2 重量的 1 ~ 10%,金属元素助剂占 TiO_2 重量的 0.5 ~ 5%。

2. 根据权利要求 1 所述的一种钼基低温脱硝催化剂及制备方法,其特征在于,所述的 MoO_3 由钼酸铵、二钼酸铵、四钼酸铵、七钼酸铵、八钼酸铵中的一种或几种制备。

3. 根据权利要求 1 所述的一种钼基低温脱硝催化剂及制备方法,其特征在于,所述的金属氧化物助剂为 V、W、Cu、Ni、Zn、Ce 的氧化物中的一种或几种,分别由金属元素对应的硝酸盐、亚硝酸盐、醋酸盐或铵盐制备。

4. 根据权利要求 1 所述的一种钼基低温脱硝催化剂及制备方法,其制备方法的技术特征在于,包括以下工艺步骤:

(1) 超声混料

开启反应釜,开启超声波发生器,在超声波反应釜中,加入 Mkg 去离子水,升温到 50 ~ 90°C;按 M 质量的 10% ~ 20% 加入固体酸,停留 10 ~ 20min;按氧化钼占 TiO_2 重量的 1-10% 的百分比加入钼盐,按金属元素助剂占 TiO_2 重量的 0.5-5% 加入对应的金属硝酸盐,停留 20 ~ 30min;加入 Mkg 的钛白粉,停留 60 ~ 120min,形成泥料。

(2) 烘干

将超声混料得到的泥料加入到余热烘干窑中,在 150 ~ 190°C 的温度下烘干 1 ~ 3h,取出干燥好的催化剂,粉碎成颗粒。

(3) 煅烧

将烘干得到的颗粒状催化剂在煅烧窑中,在 250 ~ 450°C 中分段煅烧 1 ~ 3h,制得催化剂。

5. 根据权利要求 4 所述的一种钼基低温脱硝催化剂制备方法,其特征在于,超声混料加入的固体酸为草酸、柠檬酸中的一种或两种。

一种钼基低温脱硝催化剂及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂技术领域,主要涉及一种低温脱硝催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 随着我国环保政策的持续加紧,为完成“十二五”期间全国氮氧化物排放总量分别控制在 2046.2 万吨,比 2010 年 2273.6 万吨分别下降 10% 总目标,“史上最严厉脱硝标准”从 2012 年 1 月 1 日开始实施,我国最近 5 年脱硝技术和应用将进入大规模的发展阶段,SCR 烟气脱硝技术以其高效稳定的性能必将在电厂领域取得大规模的应用。从 20 世纪 70 年代日本开发出商用 V_2O_5/TiO_2 体系中温催化剂,催化剂已成为 SCR 工艺中核心环节。

[0003] 为避免烟气中的 SO_2 与 NH_3 反应生成 NH_4HSO_4 和 $(NH_4)_2SO_4$ 堵塞催化剂的孔结构。SCR 常被布置在锅炉省煤器和空预器之间,但是,这种布置方式的烟气中含有大量 SO_2 、 K_2O 、 CaO 和 As_2O_3 等,会引起催化剂中毒,而高浓度的飞灰又会引起催化剂的堵塞和磨损,降低其使用寿命;由于空间和管道的局限性,对现有锅炉进行脱硝改造困难很大、费用高,特别是一些已经运行多年的锅炉,没有预留安装脱硝反应器的空间,在省煤器和空预器之间增加脱硝反应器几乎无法实现。对于中小规模的锅炉,采用中温脱硝催化剂的温度段并不在省煤器和空预器之间,而是在省煤器之前,改造难度更高,然而其排烟温度普遍高于大型锅炉,为低温催化剂的应用创造了更好的温度环境。

[0004] 使用温度可以在 $200^\circ C$ 以下低温催化剂可以解决上述不利问题,低温催化剂可以安装在除尘器之后,解决了高灰布置带来的催化剂堵塞和磨损,同时二氧化硫氧化率大大降低,后续无设备腐蚀问题,不会对锅炉主体产生影响。除尘器之后安装脱硝催化剂大大降低了安装难度,节省了钢结构,空间布置更加灵活、简便。对低温催化剂的研究取得了一定的进展,目前研究主要集中在 $Mn-Ti$ 低温催化剂和 $Cu-Zr$ 催化剂的研究,催化剂的稳定性和寿命不够理想,影响了催化剂的工业化生产。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种适合工业应用的钼基低温脱硝催化剂的制备方法

[0006] 为实现上述目的,本发明采取以下技术方案:

[0007] 一种钼基低温脱硝催化剂及制备方法,其特征是,催化剂以氧化钼为活性组分;以 TiO_2 为载体;其中 MoO_3 占 TiO_2 重量的 1 ~ 10%,金属元素助剂占 TiO_2 重量的 0.5 ~ 5%。

[0008] 如上所述的 MoO_3 ,是由钼酸铵、二钼酸铵、四钼酸铵、七钼酸铵、八钼酸铵中的一种或几种制备。

[0009] 如上所述的金属氧化物助剂为 V 、 W 、 Cu 、 Ni 、 Zn 、 Ce 的氧化物中的一种或几种,分别由金属元素对应的硝酸盐、亚硝酸盐、醋酸盐或铵盐制备。

[0010] 一种钼基低温脱硝催化剂的制备方法,包括以下工艺步骤,其特征在于:

[0011] (1) 超声混料:开启反应釜,开启超声波发生器,在超声波反应釜中,加入 M kg (M 与 TiO_2 的质量相同) 去离子水,升温到 $50 \sim 90^\circ C$;按 M 质量的 10% ~ 20% 加入固体酸,停留

10 ~ 20min ;按 MoO₃ 占 TiO₂ 重量的 1-10% 的质量比加入提供 MoO₃ 的盐,按金属元素助剂占 TiO₂ 重量的 0.5-5% 加入对应的提供金属氧化物的盐,停留 20 ~ 30min ;加入 Mkg 的钛白粉,停留 60 ~ 120min,形成泥料。

[0012] (2) 烘干 :将超声混料得到的泥料在 150 ~ 190℃ 的温度下烘干 1 ~ 3h,取出干燥好的干料,经破碎机破碎成颗粒状。

[0013] (3) 煅烧 :将烘干得到的颗粒状催化剂在 250 ~ 450℃ 中煅烧 1 ~ 3h,经粉碎筛分成制得催化剂。

[0014] 如上所述的一种钼基低温脱硝催化剂的制备方法,其超声混料加入的固体酸为草酸、柠檬酸中的一种或两种。

[0015] 本发明由于采取以上技术方案,其具有以下优点 :

[0016] 1、本方法制备的低温催化剂活性较高,在 130℃ 时即可达到 80% 以上的 NO_x 转化率,且活性窗口温度较宽 (达到 99% 转化率的温度区间在 150 ~ 446℃)。2、本方法制备催化剂时使用超声波辅助混料,使活性组分充分混合,保持较高的分散度。3、本方法制备催化剂时经过烘干和焙烧工艺,提高了催化剂的比表面积和稳定性,提高了催化剂的使用寿命。

具体实施方式

[0017] 实施例 1

[0018] 一种钼基低温脱硝催化剂的制备方法,包括以下工艺步骤,

[0019] (1) 超声混料 :开启反应釜,开启超声波装置,在超声波反应釜中,加入去离子水 40kg,升温到 50℃,加入稀硫酸 1.4kg,加入钼酸铵 3.1kg 反应 20min,加入草酸 5.4kg 反应 15min,

[0020] -2-

[0021] 加入偏钒酸铵 2.5kg 反应 30min,加入 38kg 反应 90min,成为泥浆状。

[0022] (2) 干燥和焙烧 :将泥浆转入在 150℃ 条件下干燥 2h,移出粉碎,转入煅烧窑中分段煅烧 ;烧结烘焙 :隧道窑转速 120 转 / 分钟,一区温度 250℃,二区温度 350℃,三区温度 450℃,四区温度 450℃,经 50-60 分钟,经粉碎成颗粒,得到催化剂。

[0023] (3) 催化剂活性测试条件 :搭建实验平台,将催化剂放入固定管式加热器平台,通入模拟烟气 (SO₂ = 800ppm, NO_x = NH₃ = 600ppm, O₂ = 10%, N₂ 为平衡气),空速比 = 9000h⁻¹。

[0024] 以 NO_x 分析仪测试催化剂进出口 NO_x 的浓度。

[0025] 脱硝效率计算方法 :

$$[0026] \quad a_{NO_x} = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100\%$$

[0027] a_{NO_x} 为脱硝效率, C_{in} 、 C_{out} 为进出口烟气中 NO_x 的含量 (ppm)。

[0028] 得到的脱硝效率为 :

[0029]

温度℃	100	125	150	175	200	225	250
α_{NOx}	46.1	74.2	98.7	99.6	99.9	99.7	99.4

[0030] 实施例 2

[0031] (1) 超声混料:开启反应釜,开启超声波装置,在超声波反应釜中,加入去离子水 40kg,升温到 50℃,加入稀硫酸 1.4kg,加入钼酸铵 3.1kg 反应 20min,加入草酸铵 4.8kg 反应 15min,加入硝酸铜 2.5kg 反应 30min,加入 38kg 反应 90min,成为泥浆状。

[0032] (2) 干燥和焙烧:将泥浆在 150℃条件下干燥 2h,移出粉碎,转入煅烧窑中分段煅烧;烧结烘焙:隧道窑转速 120 转/分钟,一区温度 250℃,二区温度 350℃,三区温度 450℃,四区温度 450℃,50-60 分钟,经冲击磨粉碎成颗粒,得到催化剂。

[0033] (3) 催化剂活性测试条件同实例 1。

[0034] 得到的脱硝效率为:

[0035]

温度℃	100	125	150	175	200	225	250
α_{NOx}	56.1	73.2	94.3	99.2	99.5	99.8	98.9

[0036] 实施例 3

[0037] (1) 超声混料:开启反应釜,开启超声波装置,在超声波反应釜中,加入去离子水 40kg,升温到 50℃,加入稀硫酸 1.4kg,加入钼酸铵 3.1kg 反应 20min,加入 5.4kg 反应 15min,加入偏钒酸铵 2.5kg 硝酸铜 3.1kg 反应 30min,加入 38kg 反应 90min,成为泥浆状。

[0038] (2) 干燥和焙烧:将泥浆在 150℃条件下干燥 2h,移出粉碎,转入煅烧窑中分段煅烧;烧结烘焙:隧道窑转速 120 转/分钟,一区温度 250℃,二区温度 350℃,三区温度 450℃,四区温度 450℃,50-60 分钟,经冲击磨粉碎成颗粒,得到催化剂。

[0039] (3) 催化剂活性测试条件同方案 1 相同。

[0040] 得到的脱硝效率为:

[0041]

温度℃	100	125	150	175	200	225	250
α_{NOx}	60.1	78	99.6	99.4	99.2	99.2	99.9