



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102151585 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 07

(21) 申请号 201110069026. 8

(22) 申请日 2011. 03. 22

(73) 专利权人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路 130 号

(72) 发明人 乔文明 王志 潘磊 凌立成

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 林君如

(51) Int. Cl.

B01J 31/26 (2006. 01)

B01J 31/28 (2006. 01)

B01J 31/30 (2006. 01)

B01J 31/32 (2006. 01)

B01D 53/86 (2006. 01)

B01D 53/56 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101954281 A, 2011. 01. 26, 说明书第 5 段至第 20 段.

CN 101428237 A, 2009. 05. 13, 说明书第 2 页

第 2 段至第 8 段.

JP 特开平 10-33947 A, 1998. 02. 10, 说明书具体实施方式.

Matthias Georg Schwab et al..

Catalyst-free Preparation of Melamine-Based Microporous Polymer Networks through Schiff Base Chemistry. 《American Chemical Society》. 2009, 第 131 卷第 7216 页左栏第 3 段至第 7217 页右栏第 1 段.

ERICK J. ACOSTA et al.. Synthesis, Characterization, and Application of Melamine-Based Dendrimers Supported on Silica Gel. 《Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry》. 2005, 第 43 卷第 169 页左栏第 1 段至第 171 页右栏第 1 段.

审查员 赵莹

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种担载三聚氰胺的脱硝催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种担载三聚氰胺的脱硝催化剂及其制备方法,包括以下组分及重量百分含量:载体 49 ~ 89.99、金属氧化物 10 ~ 50、三聚氰胺 0.01 ~ 1,称取载体及金属无机盐前躯体,将载体与金属盐溶液混合搅拌均匀,浸渍并干燥,随后将制得的固体通氮气煅烧,再称取三聚氰胺并溶解,将煅烧后的固体与三聚氰胺溶液混合搅拌均匀,干燥得到担载三聚氰胺的脱硝催化剂,制得的催化剂装于固定床反应器中,通入常压烟气,在载体的催化作用下,烟气中的 NO_x 与担载的三聚氰胺反应生成 N₂、CO₂和 H₂O。本发明具有无氨绿色环保、无二次污染、脱硝效率高、经济节能、应用范围广等特点,代表着一个脱硝新技术的发展方向。

CN 102151585 B

1. 一种担载三聚氰胺的脱硝催化剂,其特征在于,该催化剂包括以下组分及重量百分含量:

载体 49~89.99%,
金属氧化物 10~50%,
三聚氰胺 0.01~1%;

所述的载体为炭气凝胶、活性炭纤维、球状活性炭、氧化铝或分子筛;

所述的金属氧化物为 Mn、Cu、V 或 Ce 的氧化物中的一种或几种。

2. 根据权利要求 1 所述的一种担载三聚氰胺的脱硝催化剂,其特征在于,所述的金属氧化物经金属无机盐前躯体氧化得到。

3. 根据权利要求 2 所述的一种担载三聚氰胺的脱硝催化剂,其特征在于,所述的金属无机盐前躯体为醋酸锰、硝酸锰、氯化铜、硝酸铜、偏钒酸铵、硝酸铈或氯化铈。

4. 一种如权利要求 1 所述的担载三聚氰胺的脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

(1) 称取载体;

(2) 按负载金属与载体的重量比为(0.01~0.3):1,称取金属活性组分的金属无机盐前躯体溶于水,配制成浓度为 0.01~0.15g/ml 的溶液;

(3) 将步骤(1)中称取的载体与步骤(2)中得到的金属无机盐前躯体溶液按体积比为 1:(1~2)混合,搅拌均匀,浸渍 4~24h,然后于 60~100°C 干燥 10~24h;

(4) 将步骤(3)中制得的固体通氮气煅烧;

(5) 称取三聚氰胺溶于 80~100°C 水中,配制成三聚氰胺的溶液;

(6) 将步骤(4)煅烧制得的固体与步骤(5)中三聚氰胺溶液按体积比为 1:(1~2)混合,其中三聚氰胺与煅烧制得的固体的重量比为(0.01~0.3):1,将其搅拌均匀,然后在 80~150°C 下干燥即制得担载三聚氰胺的脱硝催化剂。

5. 根据权利要求 4 所述的一种担载三聚氰胺的脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,所述的通氮气煅烧包括以下步骤:

(1) 将步骤(3)中制得的固体置于管式炉中并通氮气,将炉温从室温升温到 150~250°C,用时 1~2h;

(2) 将管式炉恒温 0.2~1h;

(3) 将管式炉升温到 300~800°C,用时 1.5~4h;

(4) 恒温 5~7h,随后继续在氮气保护下自然冷却至室温。

一种担载三聚氰胺的脱硝催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种脱硝催化剂及其制备方法和应用,尤其是涉及一种担载三聚氰胺的脱硝催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] NO_x 是大气主要污染物之一,主要来源于生产、生活中所使用的煤、石油、天然气等化石燃料的燃烧,其中约 70%来自于煤炭的直接燃烧。NO_x 的排放使大气氧化性增加,导致严重的环境问题,对人体健康和生态环境构成巨大的威胁,例如: NO_x 能够使人体中毒、使植物生长受到损害、能够引起酸雨和酸雾、导致光化学烟雾、破坏臭氧层等。目前我国 NO_x 排放量估计在 1000 多万吨,但鉴于我国的能源消耗量今后将随经济的发展不断增长,因此 NO_x 排放量也将持续增加。据有关研究的估算,到 2010 年,我国的 NO_x 排放量将达到 2194 万吨。由此可见,今后我国 NO_x 排放量将十分巨大,如果不加强控制,NO_x 将对我国大气环境造成严重的污染,制约社会和经济的可持续发展。因此,研究和开发高效的脱硝技术具有极为重要的现实意义。

[0003] 选择性催化还原法由于具有脱硝效率较高,反应温度较低,催化剂的选择范围广,寿命长等优点,成为目前能找到的最好的脱硝技术之一。比如,文献 1(Z Wang 等, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010 年,第 49 卷,第 6317 ~ 6312 页)报道了在沥青基球状活性炭上担载尿素用于催化 NO_x 的选择性催化还原反应,在有氧气存在且担载 8wt% 尿素,反应温度为 30℃ 的情况下,催化活性最高。文献 2(中国专利 CN101428237A)报道了华东理工大学开发的一种担载尿素的炭基脱硝催化剂及其制备和应用方法。文献 3(日本专利 JP04-322004A)报道了一种用用活性炭纤维担载尿素,在室温下,脱硝率达 80%,该方法无 NH₃ 添加和泄露。

[0004] 从以上典型的国内外有关的脱硝论文和专利中可以看出,通过担载尿素实现 SCR 脱除 NO_x 的方法已经得到了研究。它相比于氨法脱硝,具有有无氨绿色环保、无二次污染等特点。但是由于尿素热稳定性较差,不能在接近工业废气的窗口温度下进行直接脱硝,必须对工业废气先进行降温处理,提高了能源消耗和操作成本。而三聚氰胺热稳定性好,不存在工业废气的窗口温度下分解的问题,因此在不同的载体上担载三聚氰胺用于 NO_x 的脱除,是一条无氨环保、清洁节能的脱硝技术,代表着一个脱硝新技术的发展方向。

发明内容

[0005] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷而提供一种实现绿色环保、无二次污染、脱硝效率高的担载三聚氰胺的脱硝催化剂及其制备方法。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0007] 一种担载三聚氰胺的脱硝催化剂,其特征在于,该催化剂包括以下组分及重量百分含量:

[0008] 载体 49 ~ 89.99%,

- [0009] 金属氧化物 10 ~ 50%，
- [0010] 三聚氰胺 0.01 ~ 1%。
- [0011] 所述的载体可以是炭气凝胶、活性炭纤维、球状活性炭、氧化铝或分子筛。
- [0012] 所述的金属氧化物为 Mn、Cu、V 或 Ce 的氧化物中的一种或几种。
- [0013] 所述的金属氧化物经金属无机盐前躯体氧化得到。
- [0014] 所述的金属无机盐前躯体为醋酸锰、硝酸锰、氯化铜、硝酸铜、偏钒酸铵、硝酸铈或氯化铈。
- [0015] 一种担载三聚氰胺的脱硝催化剂的制备方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：
- [0016] (1) 称取载体；
- [0017] (2) 按负载金属与载体的重量比为 (0.01 ~ 0.3) : 1，称取金属活性组分的金属无机盐前躯体溶于水，配制成浓度为 0.01 ~ 0.15g/ml 的溶液；
- [0018] (3) 将步骤 (1) 中称取的载体与步骤 (2) 中得到的金属无机盐前躯体溶液按体积比为 1 : (1 ~ 2) 混合，搅拌均匀，浸渍 4 ~ 24h，然后于 60 ~ 100℃干燥 10 ~ 24h；
- [0019] (4) 将步骤 (3) 中制得的固体通氮气煅烧；
- [0020] (5) 称取三聚氰胺溶于 80 ~ 100℃水中，配制成三聚氰胺的溶液；
- [0021] (6) 将步骤 (4) 煅烧制得的固体与步骤 (5) 中三聚氰胺溶液按体积比为 1 : (1 ~ 2) 混合，其中三聚氰胺与煅烧制得的固体的重量比为 (0.01 ~ 0.3) : 1，将其搅拌均匀，然后在 80 ~ 150℃下干燥即制得担载三聚氰胺的脱硝催化剂。
- [0022] 所述的通氮气煅烧包括以下步骤：
- [0023] (1) 将步骤 (3) 中制得的固体置于管式炉中并通氮气，将炉温从室温升温到 150 ~ 250℃，用时 1 ~ 2h；
- [0024] (2) 将管式炉恒温 0.2 ~ 1h；
- [0025] (3) 将管式炉升温到 300 ~ 800℃，用时 1.5 ~ 4h；
- [0026] (4) 恒温 5 ~ 7h，随后继续在氮气保护下自然冷却至室温。
- [0027] 一种担载三聚氰胺的脱硝催化剂的应用，其特征在于，将担载三聚氰胺的脱硝催化剂装于固定床反应器中，控制反应温度在 120 ~ 220℃，通入常压烟气，烟气中的 NO_x 与脱硝催化剂上担载的三聚氰胺反应生成 N₂、CO₂ 和 H₂O。
- [0028] 与现有技术相比，本发明具有如下优点：
- [0029] (1) 本发明以三聚氰胺作为还原剂，避免了氨气的使用，整个脱硝工艺过程绿色环保，无二次污染；
- [0030] (2) 本发明的催化剂脱硝效率高，可达到 NO_x 的 99.00 ~ 99.99% 的转化率；
- [0031] (3) 本发明的催化剂可以在工作温度为 120 ~ 220℃的条件下进行脱硝，可以直接在工业废气的窗口温度下进行脱硝，避免了换热器的使用，具有经济、节能等特点；
- [0032] (4) 本发明可以用于电站锅炉、工业锅炉、燃气锅炉、内燃机、化工厂以及炼钢厂等的烟气脱硝，具有应用范围广，市场广阔，经济效益高等特点。

具体实施方式

[0033] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。

[0034] 实施例 1

[0035] 称取粒径为 0.2 ~ 2.0mm 的碳气凝胶 0.5g, 采用等体积浸渍方法, 将碳气凝胶浸渍于硝酸铈和乙酸锰的混合溶液中, 其中金属锰含量为载体质量的 12wt%, Mn : Ce 为 1 : 1。浸渍 6h, 随后干燥, 在 400℃ 下氮气气氛中煅烧 6h。然后浸渍于三聚氰胺水溶液 (三聚氰胺为载体质量的 15wt%) 中 6h, 随后在 80℃ 下干燥 24h, 可制得催化剂, 其中三聚氰胺的担载量为 14.55%。

[0036] 将制得的催化剂装于固定床反应器中, 升温至 185℃ 通气, 其模拟烟气组成为: 1000ppmNO, 8vol% O₂, N₂ 作为平衡气, 常压操作, 空速为 6000h⁻¹。试验结果为: NO 的稳定转化率为 99.99%, 持续时间 12h。

[0037] 实施例 2

[0038] 称取粒径为 0.2 ~ 2.0mm 的碳气凝胶 0.5g, 采用等体积浸渍方法, 将碳气凝胶浸渍于硝酸铈和乙酸锰的混合溶液中, 其中金属锰含量为载体质量的 20wt%, Mn : Ce 为 1 : 1。浸渍 6h, 随后干燥, 在 400℃ 下氮气气氛中煅烧 6h。然后浸渍于三聚氰胺水溶液 (三聚氰胺为载体质量的 15wt%) 中 6h, 随后在 80℃ 下干燥 24h, 可制得催化剂, 其中三聚氰胺的担载量为 14.75%。

[0039] 将制得的催化剂装于固定床反应器中, 升温至 185℃ 通气, 其模拟烟气组成为: 1000ppmNO, 8vol% O₂, N₂ 作为平衡气, 常压操作, 空速为 6000h⁻¹。试验结果为: NO 的稳定转化率为 99.98%, 持续时间 15h。

[0040] 实施例 3

[0041] 称取粒径为 0.2 ~ 2.0mm 的碳气凝胶 0.5g, 采用等体积浸渍方法, 将碳气凝胶浸渍于硝酸铈和乙酸锰的混合溶液中, 其中金属锰含量为载体质量的 12wt%, Mn : Ce 为 1 : 1。浸渍 6h, 随后干燥, 在 500℃ 下氮气气氛中煅烧 6h。然后浸渍于三聚氰胺水溶液 (三聚氰胺为载体质量的 15wt%) 中 6h, 随后在 80℃ 下干燥 24h, 可制得催化剂, 其中三聚氰胺的担载量为 14.69%。

[0042] 将制得的催化剂装于固定床反应器中, 升温至 185℃ 通气, 其模拟烟气组成为: 1000ppmNO, 8vol% O₂, N₂ 作为平衡气, 常压操作, 空速为 6000h⁻¹。试验结果为: NO 的稳定转化率为 99.99%, 持续时间 8h。

[0043] 实施例 4

[0044] 称取粒径为 0.2 ~ 2.0mm 的碳气凝胶 0.5g, 采用等体积浸渍方法, 将碳气凝胶浸渍于硝酸铈和乙酸锰的混合溶液中, 其中金属锰含量为载体质量的 12wt%, Mn : Ce 为 1 : 1。浸渍 6h, 随后干燥, 在 400℃ 下氮气气氛中煅烧 6h。然后浸渍于三聚氰胺水溶液 (三聚氰胺为载体质量的 15wt%) 中 6h, 随后在 80℃ 下干燥 24h, 可制得催化剂, 其中三聚氰胺的担载量为 14.85%。

[0045] 将制得的催化剂装于固定床反应器中, 升温至 165℃ 通气, 其模拟烟气组成为: 1000ppmNO, 8vol% O₂, N₂ 作为平衡气, 常压操作, 空速为 6000h⁻¹。试验结果为: NO 的稳定转化率为 99.99%, 持续时间 8h。

[0046] 实施例 5

[0047] 称取粒径为 0.2 ~ 2.0mm 的碳气凝胶 1.0g, 采用等体积浸渍方法, 将碳气凝胶浸渍于硝酸铈和乙酸锰的混合溶液中, 其中金属锰含量为载体质量的 12wt%, Mn : Ce 为 1 : 1。

浸渍 6h, 随后干燥, 在 400℃ 下氮气气氛中煅烧 6h。然后浸渍于三聚氰胺水溶液 (三聚氰胺为载体质量的 15wt%) 中 6h, 随后在 80℃ 下干燥 24h, 可制得催化剂, 其中三聚氰胺的担载量为 14.91%。

[0048] 将制得的催化剂装于固定床反应器中, 升温至 185℃ 通气, 其模拟烟气组成为: 1000ppmNO, 8vol% O₂, N₂ 作为平衡气, 常压操作, 空速为 6000h⁻¹。试验结果为: NO 的稳定转化率为 99.97%, 持续时间 23h。

[0049] 实施例 6

[0050] 称取粒径为 0.2~2.0mm 的碳气凝胶 0.2g, 采用等体积浸渍方法, 将碳气凝胶浸渍于硝酸铈和乙酸锰的混合溶液中, 其中金属锰含量为载体质量的 12wt%, Mn : Ce 为 1 : 1。浸渍 6h, 随后干燥, 在 400℃ 下氮气气氛中煅烧 6h。然后浸渍于三聚氰胺水溶液 (三聚氰胺为载体质量的 15wt%) 中 6h, 随后在 80℃ 下干燥 24h, 可制得催化剂, 其中三聚氰胺的担载量为 14.83%。

[0051] 将制得的催化剂装于固定床反应器中, 升温至 185℃ 通气, 其模拟烟气组成为: 1000ppmNO, 8vol% O₂, N₂ 作为平衡气, 常压操作, 空速为 6000h⁻¹。试验结果为: NO 的稳定转化率为 99.98%, 持续时间 10h。

[0052] 实施例 7

[0053] 称取粒径为 0.2~2.0mm 的碳气凝胶 0.5g, 采用等体积浸渍方法, 将碳气凝胶浸渍于硝酸铈和乙酸锰的混合溶液中, 其中金属锰含量为载体质量的 12wt%, Mn : Ce 为 1 : 1。浸渍 6h, 随后干燥, 在 400℃ 下氮气气氛中煅烧 6h。然后浸渍于三聚氰胺水溶液 (三聚氰胺为载体质量的 15wt%) 中 6h, 随后在 80℃ 下干燥 24h, 可制得催化剂, 其中三聚氰胺的担载量为 14.55%。

[0054] 将制得的催化剂装于固定床反应器中, 升温至 185℃ 通气, 其模拟烟气组成为: 1000ppmNO, 2vol% O₂, N₂ 作为平衡气, 常压操作, 空速为 6000h⁻¹。试验结果为: NO 的稳定转化率为 97%, 持续时间 10h。

[0055] 实施例 8

[0056] 称取粒径为 0.2~2.0mm 的碳气凝胶 0.5g, 采用等体积浸渍方法, 将碳气凝胶浸渍于硝酸铈和乙酸锰的混合溶液中, 其中金属锰含量为载体质量的 12wt%, Mn : Ce 为 1 : 1。浸渍 6h, 随后干燥, 在 400℃ 下氮气气氛中煅烧 6h。然后浸渍于三聚氰胺水溶液 (三聚氰胺为载体质量的 15wt%) 中 6h, 随后在 80℃ 下干燥 24h, 可制得催化剂, 其中三聚氰胺的担载量为 14.55%。

[0057] 将制得的催化剂装于固定床反应器中, 升温至 185℃ 通气, 其模拟烟气组成为: 100ppmNO, 8vol% O₂, N₂ 作为平衡气, 常压操作, 空速为 6000h⁻¹。试验结果为: NO 的稳定转化率为 99.98%, 持续时间 100h。

[0058] 实施例 9

[0059] 一种担载三聚氰胺的脱硝催化剂, 该催化剂包括以下组分及重量百分含量: 载体 49%、金属氧化物 50%、三聚氰胺 1%, 其中, 所使用的载体为炭气凝胶, 金属氧化物为氧化锰, 经醋酸锰为前躯体氧化得到。担载三聚氰胺的脱硝催化剂的制备方法包括以下步骤:

[0060] (1) 称取一定量的炭气凝胶作为载体;

[0061] (2) 按负载金属锰与炭气凝胶的重量比为 0.3 : 1, 称取金属活性组分的醋酸锰溶

于水中,控制浓度为 0.01g/ml ;

[0062] (3) 将步骤(1)中称取的载体与步骤(2)中得到的醋酸锰溶液按体积比为 1 : 1 混合,搅拌均匀,浸渍 4h,然后于 60℃干燥 24h ;

[0063] (4) 将步骤(3)中制得的固体置于管式炉中并通氮气,将炉温从室温升温到 150℃,用时 1h ;将管式炉恒温 0.2h ;将管式炉升温到 300℃,用时 1.5h ;恒温 5h,随后继续在氮气保护下自然冷却至室温 ;

[0064] (5) 按三聚氰胺与炭气凝胶的重量比为 0.3 : 1,称取三聚氰胺溶于 80℃水中 ;

[0065] (6) 将步骤(4)煅烧制得的固体与步骤(5)中三聚氰胺溶液按体积比为 1 : 1 混合,搅拌均匀,然后在 80℃下干燥即可制得负载三聚氰胺的脱硝催化剂。

[0066] 将制备得到的负载三聚氰胺的脱硝催化剂装于固定床反应器中,控制反应温度在 120℃,通入常压烟气,烟气中的 NO_x 与脱硝催化剂上负载的三聚氰胺反应生成 N₂、CO₂ 和 H₂O,具有无氨绿色环保、无二次污染、脱硝效率高等特点。

[0067] 实施例 10

[0068] 一种负载三聚氰胺的脱硝催化剂,包括以下组分及重量百分含量:载体 89.99%,金属氧化物 10%,三聚氰胺 0.01%,其中载体为分子筛,金属氧化物为氧化铜,经氯化铜作为前躯体氧化得到。负载三聚氰胺的脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

[0069] (1) 称取一定量的分子筛载体 ;

[0070] (2) 按负载金属与载体的重量比为 0.01 : 1,称取金属活性组分的氯化铜溶于水中,控制浓度为 0.15g/ml

[0071] (3) 将步骤(1)中称取的载体与步骤(2)中得到的氯化铜溶液按体积比为 1 : 2 混合,搅拌均匀,浸渍 24h,然后于 100℃干燥 10h ;

[0072] (4) 将步骤(3)中制得的固体置于管式炉中并通氮气,将炉温从室温升温到 250℃,用时 2h ;将管式炉恒温 1h ;将管式炉升温到 800℃,用时 4h ;恒温 7h,随后继续在氮气保护下自然冷却至室温 ;

[0073] (5) 按三聚氰胺与载体的重量比为 0.01 : 1,称取三聚氰胺溶于 100℃的水中 ;

[0074] (6) 将步骤(4)煅烧制得的固体与步骤(5)中三聚氰胺溶液按体积比为 1 : 2 混合,搅拌均匀,然后在 150℃下干燥即可制得负载三聚氰胺的脱硝催化剂。

[0075] 将制备得到的负载三聚氰胺的脱硝催化剂装于固定床反应器中,控制反应温度在 220℃,通入常压烟气,烟气中的 NO_x 与脱硝催化剂上负载的三聚氰胺反应生成 N₂、CO₂ 和 H₂O,具有无氨绿色环保、无二次污染、脱硝效率高等特点。