



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107899566 A

(43)申请公布日 2018.04.13

(21)申请号 201711218673.4

B01D 53/86(2006.01)

(22)申请日 2017.11.28

B01D 53/56(2006.01)

B01D 46/24(2006.01)

(71)申请人 国家电投集团远达环保催化剂有限公司

地址 401336 重庆市南岸区江峡路11号

(72)发明人 周林 刘显彬 段明华 王雪冲
邓雷 杨欢 段言康 平原
张政科

(74)专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有限公司 11275

代理人 赵荣之

(51)Int. Cl.

B01J 23/30(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

B01J 35/04(2006.01)

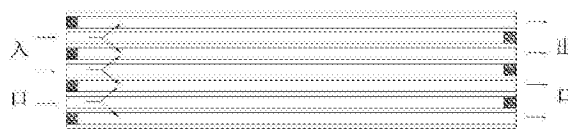
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种除尘脱硝一体化催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种除尘脱硝一体化催化剂及其制备方法,属于催化剂技术领域,该方法包括混合、挤出、烘干、堵孔、煅烧、负载活性物质和再次烘干、煅烧八个工序,该方法通过堵孔技术,改变传统蜂窝SCR催化剂中各通孔状态,使烟气从催化剂入口端进入,通过其入口端上未被封闭的孔的相邻孔侧壁,利用侧壁充分过滤烟气除去烟尘。这样不但达到除尘的目的,还延长了烟气在催化剂中的停留时间,增加了烟气与催化剂的接触面积,提高催化剂效率,同时,限定造孔剂的种类及用量,改变催化剂中侧壁的孔径分布,使其适用于各种粒径灰尘的除尘,最终达到同时脱硝除尘的目的,真正意义上实现除尘脱硝一体化,大大减少电厂、工业窑炉烟气治理的环保投资和运行费用。



1. 一种除尘脱硝一体化催化剂的制备方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

(1) 混合:按质量份计,称取80-100份 TiO_2 粉、10-40份造孔剂、1-5份木棉、1-3份有机粘结剂、1-3份助挤剂、2-10份玻璃纤维、10-30份氨水和30-50份水,混合拌匀后,制得塑形泥料;

(2) 挤出:将步骤(1)中制备的塑形泥料整体挤出成型得到成型蜂窝式催化剂坯体;

(3) 烘干:将步骤(2)中制备的坯体烘干;

(4) 堵孔:用堵孔料对经步骤(3)处理后的坯体进行两端交错堵孔;

(5) 煅烧:将经步骤(4)处理后的坯体煅烧后获得载体,设定所述载体一端为入口端,另一端为出口端;

(6) 负载活性物质:将活性钒前驱体和助溶剂溶于水后再加入偏钨酸铵至所述偏钨酸铵溶解,获得活性溶液,然后将步骤(5)中的载体以出口端在下,入口端在上,竖直浸入活性溶液中0.5-10min,且活性溶液未没过入口端端面,取出沥干,制得催化剂单元;

(7) 烘干、煅烧:将步骤(6)中制得的催化剂单元在60-180℃下烘干2-12h后,再在300-500℃下煅烧2-8h,制得除尘脱硝一体化催化剂。

2. 如权利要求1所述的一种除尘脱硝一体化催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述造孔剂为有机纤维、活性炭、淀粉或无机造孔剂中的一种。

3. 如权利要求2所述的一种除尘脱硝一体化催化剂的制备方法,其特征在于,所述有机纤维为丙纶或木屑中的一种;所述活性炭为颗粒状、粉体或棒状中的一种;所述淀粉为玉米淀粉、红薯淀粉或土豆淀粉中的一种;所述无机造孔剂为碳酸铵或碳酸氢氨中的一种。

4. 如权利要求1所述的一种除尘脱硝一体化催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述有机粘接剂为羧甲基纤维素、羟丙基羧甲基纤维素、羟乙基纤维素或聚氧化乙烯中的一种或两种,所述助挤剂为硬脂酸或甘油中的一种。

5. 如权利要求1所述的一种除尘脱硝一体化催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述烘干具体为在50~100℃下干燥150~350h。

6. 如权利要求1所述的一种除尘脱硝一体化催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,所述堵孔料为步骤(1)中制备的塑形泥料与高温粘结剂按质量比1:1-5混合而成,所述高温粘结剂为耐高温胶水、天然石材专用无机胶或高温胶泥中的一种。

7. 如权利要求1所述的一种除尘脱硝一体化催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(5)中,所述煅烧为梯度升温煅烧,依次在110℃下焙烧20-120min,在220℃下焙烧20-120min,在350℃下焙烧20-120min,在450℃下焙烧60-180min,在550℃下焙烧60-180min,在650℃下焙烧2-6h。

8. 如权利要求1所述的一种除尘脱硝一体化催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(6)中,按质量百分比计,所述活性溶液中含有0.6-8wt% V_2O_5 、1.5-14wt% WO_3 ;所述活性钒前驱体为硫酸氧钒或偏钒酸铵中的一种;所述助溶剂为单乙醇胺或草酸中的一种。

9. 由权利要求1-8任一项所述的制备方法制备的除尘脱硝一体化催化剂。

10. 如权利要求9所述除尘脱硝一体化催化剂,其特征在于,按质量百分比计,所述催化剂中包含0.3-5wt% V_2O_5 和0.8-8wt% WO_3 。

一种除尘脱硝一体化催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂技术领域,具体涉及一种用于烟气治理的除尘脱硝一体化催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着国家生态文明建设的推进,大气污染控制排放法规也随之不断完善与提高,首先是燃煤电厂全面实现超低排放改造,要求达到燃气轮机组污染物排放限值,即基准氧含量6%条件下,要求烟尘、SO₂、NO_x排放浓度分别不高于10mg/m³、35mg/m³、50mg/m³,极大增加了电厂的投资成本和运行成本。而工业锅炉领域,比如水泥、玻璃、钢铁、焦化等行业,其颗粒物排放和NO_x、SO₂排放越来越成为污染源的重要来源,国家对这些行业的烟气排放也都有具体的排放标准。

[0003] 目前传统除尘、脱硝、脱硫都是分步进行,燃煤电厂超低排放主要采用的烟气治理技术路线仍为:脱硝—除尘—脱硫,为了提高脱除效率,不断增加脱硝催化剂的使用量、各种除尘技术联用及湿法脱硫等技术,而工业窑炉烟气治理大多沿用电厂烟气治理技术,因此,现有除尘、脱硝、脱硫整体投资大,运行费用高,大大增加了电厂、工业窑炉及其他各行业的环保运行成本。

[0004] 虽然在电厂烟气治理领域除尘脱硝一体化有较多报道,但基本都不是真正意义上的一体化技术,而是将各种现有复杂的脱硝除尘的工艺经过简单组合后形成的一体化系统,但系统内各个工序还是各自运行。除尘脱硝一体化技术在工业窑炉也有相关报道,但大多数也都是采用高温烧结成型,比如:CN105233644 A,CN105315000 A,CN106007722 A,CN103495346 A等,由于高温烧结,能耗较大,而且大多呈管式陶瓷膜,比表面积较小,导致体积使用量增加,投资增大。另外,专利CN104190399A把活性物质负载在载体上,载体成片状薄膜,但不适宜工业应用。专利CN104524886A报道了一种滤袋加催化材料,但是滤袋耐磨性能较差,使用寿命短,运行费用高。

[0005] 因此,急需一种能够真正实现除尘脱硝一体化的催化剂。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明的目的在于:(1)提供一种除尘脱硝一体化催化剂的制备方法;(2)提供一种除尘脱硝一体化催化剂。

[0007] 为达到上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0008] 1、一种除尘脱硝一体化催化剂的制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0009] (1)混合:按质量份计,称取80-100份TiO₂粉、10-40份造孔剂、1-5份木棉、1-3份有机粘结剂、1-3份助挤剂、2-10份玻璃纤维、10-30份氨水和30-50份水,混合拌匀后,制得塑形泥料;

[0010] (2)挤出:将步骤(1)中制备的塑形泥料整体挤出成型得到成型蜂窝式催化剂坯体;

[0011] (3) 烘干:将步骤(2)中制备的坯体烘干;

[0012] (4) 堵孔:用堵孔料对经步骤(3)处理后的坯体进行两端交错堵孔;

[0013] (5) 煅烧:将经步骤(4)处理后的坯体煅烧后获得载体,设定所述载体一端为入口端,另一端为出口端;

[0014] (6) 负载活性物质:将活性钒前驱体和助溶剂溶于水后再加入偏钨酸铵至所述偏钨酸铵溶解,获得活性溶液,然后将步骤(5)中的载体以出口端在下,入口端在上,竖直浸入活性溶液中0.5-10min,且活性溶液未没过入口端端面,取出沥干,制得催化剂单元;

[0015] (7) 烘干、煅烧:将步骤(6)中制得的催化剂单元在60-180℃下烘干2-12h后,再在300-500℃下煅烧2-8h,制得除尘脱硝一体化催化剂。

[0016] 进一步,步骤(1)中,所述造孔剂为有机纤维、活性炭、淀粉或无机造孔剂中的一种。

[0017] 进一步,所述有机纤维为丙纶或木屑中的一种;所述活性炭为颗粒状、粉体或棒状中的一种;所述淀粉为玉米淀粉、红薯淀粉或土豆淀粉中的一种;所述无机造孔剂为碳酸铵或碳酸氢氨中的一种。

[0018] 进一步,步骤(1)中,所述有机粘接剂为羧甲基纤维素、羟丙基羧甲基纤维素、羟乙基纤维素或聚氧化乙烯中的一种或两种,所述助挤剂为硬脂酸或甘油中的一种。

[0019] 进一步,步骤(3)中,所述烘干具体为在50~100℃下干燥150~350h。

[0020] 进一步,步骤(4)中,所述堵孔料为步骤(1)中制备的塑形泥料与高温粘结剂按质量比1:1-5混合而成,所述高温粘结剂为耐高温胶水、天然石材专用无机胶或高温胶泥中的一种。

[0021] 进一步,所述高温粘结剂为耐高温胶水SL8303、天然石材专用无机胶TW26641或高温胶泥PA-80中的一种。

[0022] 进一步,步骤(5)中,所述煅烧为梯度升温煅烧,依次在110℃下焙烧20-120min,在220℃下焙烧20-120min,在350℃下焙烧20-120min,在450℃下焙烧60-180min,在550℃下焙烧60-180min,在650℃下焙烧2-6h。

[0023] 进一步,步骤(6)中,按质量百分比计,所述活性溶液中含有0.6-8wt%V₂O₅、1.5-14wt%W₂O₃;所述活性钒前驱体为硫酸氧钒或偏钒酸铵中的一种;所述助溶剂为单乙醇胺或草酸中的一种。

[0024] 2、由所述的制备方法制备的除尘脱硝一体化催化剂。

[0025] 进一步,按质量百分比计,所述催化剂中包含0.3-5wt%V₂O₅和0.8-8wt%W₂O₃。

[0026] 本发明的有益效果在于:本发明提供了一种除尘脱硝一体化催化剂及其制备方法,该方法中采用TiO₂粉蜂窝状载体为基体,通过堵孔技术,改变传统蜂窝SCR催化剂中各通孔状态,使烟气从蜂窝式催化剂入口端进入,通过该入口端上未被封闭的孔的相邻孔侧壁,利用侧壁充分过滤烟气,除去烟尘。这样不但达到除尘的目的,还延长了烟气在催化剂中的停留时间,增加了烟气与催化剂的接触面积,提高了催化剂脱硝效率;同时,通过对出气端进行活性负载,使活性物种负载于催化剂出口端,加之催化剂侧壁的过滤作用可以去除烟气中有毒有害元素,减少了烟气对催化剂的毒害,延长了催化剂的使用寿命。而且,催化剂呈蜂窝状相比传统管式陶瓷膜过滤装置,提供了更多的过滤表面积,有利于减少催化剂使用量,降低投资成本,且蜂窝状催化剂单体有利于模块化组装,便于现场安装,容易实

现工业化。进一步,本发明减去了传统管式陶瓷膜高温烧结工序,节约了能耗。并且通过限定造孔剂的种类及用量,改变一体化催化剂中侧壁的孔径分布,使其适用于各种粒径灰尘的除尘,最终达到同时脱硝除尘的目的,真正意义上实现了除尘脱硝一体化,大大减少了电厂、工业窑炉烟气治理的环保投资费用和运行费用。

附图说明

[0027] 为了使本发明的目的、技术方案和有益效果更加清楚,本发明提供如下附图进行说明:

[0028] 图1为本发明中除尘脱硝一体化催化剂入口端面图;

[0029] 图2为本发明中除尘脱硝一体化催化剂出口端面图;

[0030] 图3为本发明中除尘脱硝一体化催化剂延通孔延伸方向切面图。

具体实施方式

[0031] 下面将对本发明的优选实施例进行详细的描述。

[0032] 实施例1

[0033] 制备除尘脱硝一体化催化剂

[0034] (1) 混合:按质量份计,称取100份 TiO_2 粉、30份颗粒活性炭、4份木棉、1份羧甲基纤维素、2份硬脂酸、8份玻璃纤维、30份氨水和50份去离子水,混合拌匀后,制得塑形泥料;

[0035] (2) 挤出:将步骤(1)中制备的塑形泥料整体挤出成型得到成型蜂窝式催化剂坯体;

[0036] (3) 烘干:将步骤(2)中制备的坯体在 $60^\circ C$ 下干燥300h;

[0037] (4) 堵孔:用步骤(1)中制备的塑形泥料与耐高温胶水SL8303按质量比1:5混合而成的堵孔料对经步骤(3)处理后的坯体进行两端交错堵孔;

[0038] (5) 煅烧:将经步骤(4)处理后的坯体梯度升温煅烧,依次在 $110^\circ C$ 下焙烧20min,在 $220^\circ C$ 下焙烧20min,在 $350^\circ C$ 下焙烧30min,在 $450^\circ C$ 下焙烧60min,在 $550^\circ C$ 下焙烧120min,在 $650^\circ C$ 下焙烧5h后获得载体,设定所述载体一端为入口端,入口端端面如图1所示,另一端为出口端,出口端端面如图2所示;

[0039] (6) 负载活性物质:将偏钒酸铵和草酸溶于水后再加入偏钨酸铵至所述偏钨酸铵溶解,配制出 V_2O_5 含量为1.2wt%, WO_3 含量为3.5wt%的活性溶液;然后将步骤(5)中的载体以出口端在下,入口端在上,竖直浸入活性溶液中2min,且活性溶液未没过入口端端面,取出沥干,制得催化剂单元;

[0040] (7) 烘干、煅烧:将步骤(6)中制得的催化剂单元在 $110^\circ C$ 在烘干8h后,再在 $500^\circ C$ 下煅烧4h,制得除尘脱硝一体化催化剂,该催化剂中包含0.5wt% V_2O_5 和1.5wt% WO_3 。该催化剂延通孔延伸方向切面图如图3所示,由图3可知,当烟气从催化剂单元入口端未封闭的通孔进入,由该催化剂单元出口端未封闭的通孔出来,在烟气进入催化剂后,通过催化剂侧壁,利用侧壁充分过滤烟气,达到同时除尘脱硝的目的。

[0041] 实施例2

[0042] 制备除尘脱硝一体化催化剂

[0043] (1) 混合:按质量份计,称取80份 TiO_2 粉、10份木屑、2份木棉、2份羟丙基羧甲基纤

生素、2份甘油、4份玻璃纤维、20份氨水和30份去离子水,混合拌匀后,制得塑形泥料;

[0044] (2) 挤出:将步骤(1)中制备的塑形泥料整体挤出成型得到成型蜂窝式催化剂坯体;

[0045] (3) 烘干:将步骤(2)中制备的坯体在80℃下干燥220h;

[0046] (4) 堵孔:用步骤(1)中制备的塑形泥料与高温胶泥PA-80按质量比1:4混合而成的堵孔料对经步骤(3)处理后的坯体进行两端交错堵孔;

[0047] (5) 煅烧:将经步骤(4)处理后的坯体梯度升温煅烧,依次在110℃下焙烧60min,在220℃下焙烧60min,在350℃下焙烧60min,在450℃下焙烧120min,在550℃下焙烧120min,在650℃下焙烧4h后获得载体,设定所述载体一端为入口端,入口端面如图1所示,另一端为出口端,出口端面如图2所示;

[0048] (6) 负载活性物质:将硫酸氧钒溶于水后再加入偏钨酸铵至所述偏钨酸铵溶解,配制出 V_2O_5 含量为1.5wt%, WO_3 含量为4wt%的活性溶液;然后将步骤(5)中的载体以出口端在下,入口端在上,竖直浸入活性溶液中8min,且活性溶液未没过入口端面,取出沥干,制得催化剂单元;

[0049] (7) 烘干、煅烧:将步骤(6)中制得的催化剂单元在80℃在烘干12h后,再在450℃下煅烧4h,制得除尘脱硝一体化催化剂,该催化剂中包含4.5wt% V_2O_5 和7.6wt% WO_3 。该催化剂延通孔延伸方向切面图如图3所示,由图3可知,当烟气从催化剂单元入口端未封闭的通孔进入,由该催化剂单元出口端未封闭的通孔出来,在烟气进入催化剂后,通过催化剂侧壁,利用侧壁充分过滤烟气,达到同时除尘脱硝的目的。

[0050] 实施例3

[0051] 制备除尘脱硝一体化催化剂

[0052] (1) 混合:按质量份计,称取100份 TiO_2 粉、30份玉米淀粉、3份木棉、2份羧甲基纤维素、3份硬脂酸、6份玻璃纤维、15份氨水和40份去离子水,混合拌匀后,制得塑形泥料;

[0053] (2) 挤出:将步骤(1)中制备的塑形泥料整体挤出成型得到成型蜂窝式催化剂坯体;

[0054] (3) 烘干:将步骤(2)中制备的坯体在70℃下干燥250h;

[0055] (4) 堵孔:用步骤(1)中制备的塑形泥料与天然石材专用无机胶TW26641按质量比1:3混合而成的堵孔料对经步骤(3)处理后的坯体进行两端交错堵孔;

[0056] (5) 煅烧:将经步骤(4)处理后的坯体梯度升温煅烧,依次在110℃下焙烧30min,在220℃下焙烧30min,在350℃下焙烧45min,在450℃下焙烧180min,在550℃下焙烧180min,在650℃下焙烧2h后获得载体,设定所述载体一端为入口端,入口端面如图1所示,另一端为出口端,出口端面如图2所示;

[0057] (6) 负载活性物质:将偏钒酸铵和草酸溶于水后再加入偏钨酸铵至所述偏钨酸铵溶解,配制出 V_2O_5 含量为1.0wt%, WO_3 含量为1.5wt%的活性溶液;然后将步骤(5)中的载体以出口端在下,入口端在上,竖直浸入活性溶液中1min,且活性溶液未没过入口端面,取出沥干,制得催化剂单元;

[0058] (7) 烘干、煅烧:将步骤(6)中制得的催化剂单元在100℃在烘干10h后,再在500℃下煅烧3h,制得除尘脱硝一体化催化剂,该催化剂中包含0.3wt% V_2O_5 和0.8wt% WO_3 。该催化剂延通孔延伸方向切面图如图3所示,由图3可知,当烟气从催化剂单元入口端未封闭的通

孔进入,由该催化剂单元出口端未封闭的通孔出来,在烟气进入催化剂后,通过催化剂侧壁,利用侧壁充分过滤烟气,达到同时除尘脱销的目的。

[0059] 对比实施例

[0060] (1) 混合:按质量份计,称取200份TiO₂粉、1.5份偏钒酸铵、4份偏钨酸铵、3份羧甲基纤维素、3份硬脂酸、4份蒙脱石、10份玻璃纤维、30份氨水和50份去离子水,混合拌匀后,制得塑形泥料;

[0061] (2) 挤出:将步骤(1)中制备的塑形泥料整体挤出成型得到成型蜂窝式催化剂坯体;

[0062] (3) 烘干:将步骤(2)中制备的坯体在60℃下干燥300h;

[0063] (4) 煅烧:将经步骤(3)处理后的坯体梯度升温煅烧,依次在110℃下焙烧30min,在220℃下焙烧30min,在350℃下焙烧30min,在450℃下焙烧120min,在550℃下焙烧180min,在650℃下焙烧3h后制得现有商业用脱硝催化剂,该催化剂中包含0.51wt%V₂O₅和1.52wt%WO₃。

[0064] 将实施例1-3制备的除尘脱硝一体化催化剂和对比实施例制备的现有商业用脱硝催化剂在实验室单元级除尘设备上除尘效率测试,以某电厂粉煤灰为灰尘介质,测试结果见表1。

[0065] 按国标《DLT 1286-2013火电厂烟气脱硝催化剂检测技术规范》,对上述催化剂进行了中试性能测试。测试条件:催化剂层数:1层;反应温度:376℃;烟气组分:NO=200ppm;NH₃=200ppm;SO₂=350.00ppm;O₂=6%;H₂O=8.87%;入口流速u_{gs}=2.19m/s。脱硝率测试结果如表1所示。

[0066] 表1实施例1-3中制备的催化剂及对比实施例中制备的催化剂性能结果

[0067]

样品	实施例1	实施例2	实施例3	对比实施例
除尘效率	95.5%	95.3%	95.0%	0
脱硝效率	84.5%	86.8%	83.4%	81.56%

[0068] 由表1可知,实施例1-3中制备的除尘脱硝一体化催化剂真正实现了同时除尘脱硝,并且除尘效率≥95%,而现有商业用脱硝催化剂仅能脱硝,且脱硝效率低于本发明中制备的相同活性物质的除尘脱硝一体化催化剂。

[0069] 最后说明的是,以上优选实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管通过上述优选实施例已经对本发明进行了详细的描述,但本领域技术人员应当理解,可以在形式上和细节上对其作出各种各样的改变,而不偏离本发明权利要求书所限定的范围。

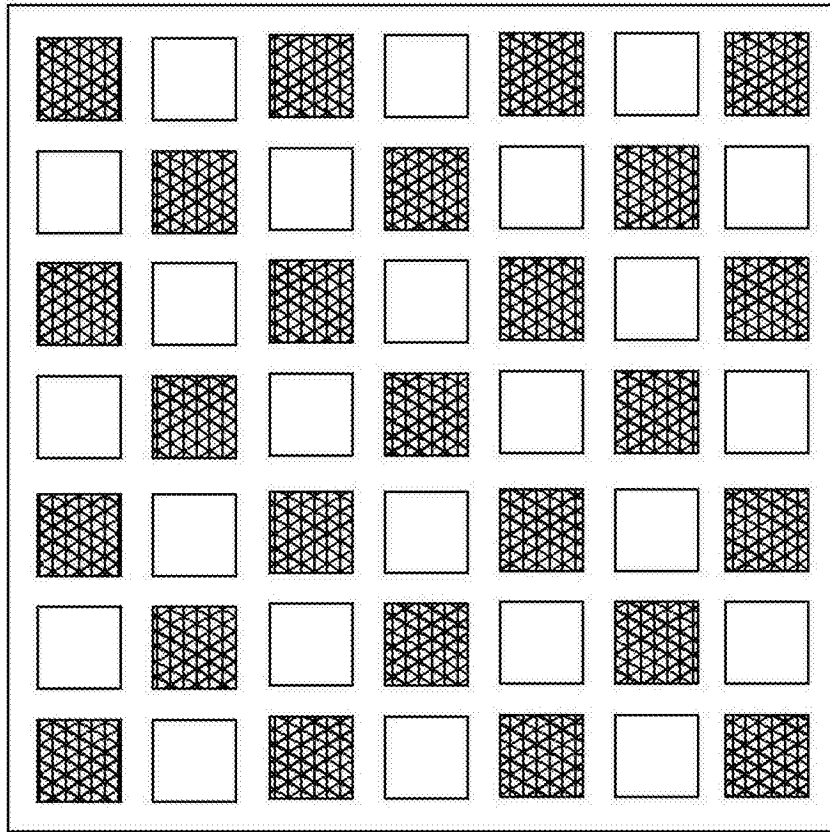


图1

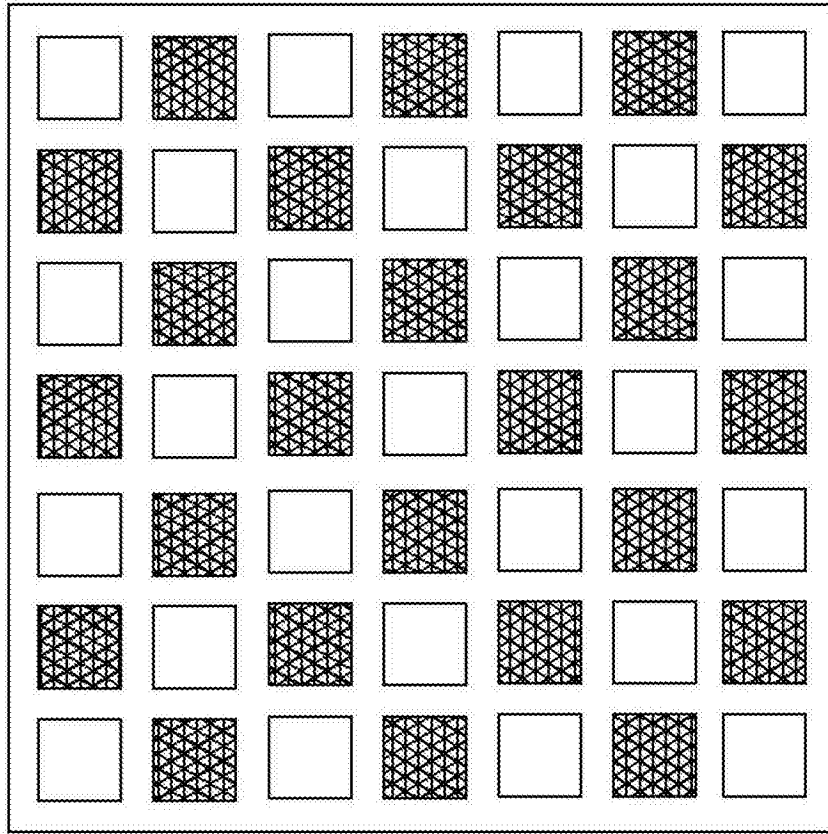


图2

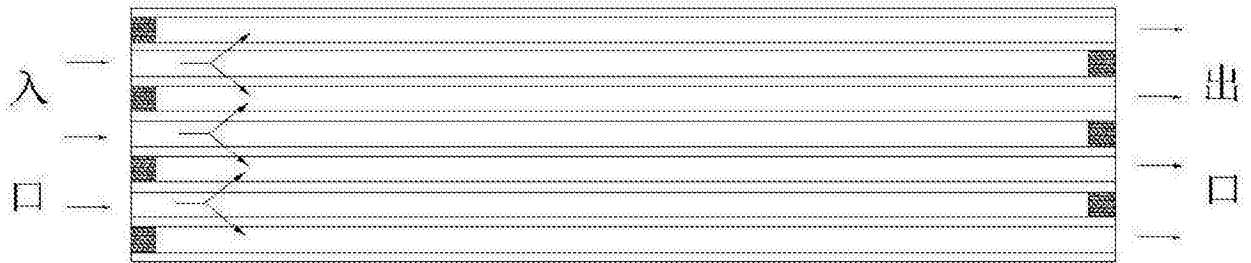


图3