



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111068764 B

(45) 授权公告日 2023.04.28

(21) 申请号 201911205878.8

(22) 申请日 2019.11.29

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111068764 A

(43) 申请公布日 2020.04.28

(73) 专利权人 天津大学

地址 300350 天津市津南区海河教育园区

雅观路135号--后期确认地址

(72) 发明人 刘庆岭 范丽君 刘彩霞

(74) 专利代理机构 北京律谱知识产权代理有限公司

公司 11457

专利代理师 黄云铎

(51) Int. Cl.

B01J 29/76 (2006.01)

F01N 3/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103521258 A, 2014.01.22

CN 105478158 A, 2016.04.13

CN 108043451 A, 2018.05.18

CN 104888839 A, 2015.09.09

CN 104923287 A, 2015.09.23

CN 103547358 A, 2014.01.29

CN 101711185 A, 2010.05.19

JP 2019511955 A, 2019.05.09

US 2016339387 A1, 2016.11.24

赵辉等. 不同反应气氛下负载型Cu-Co/ZSM-5催化剂的柴油车NO_x净化性能.《车用发动机》.2015, (第05期),

审查员 章端婷

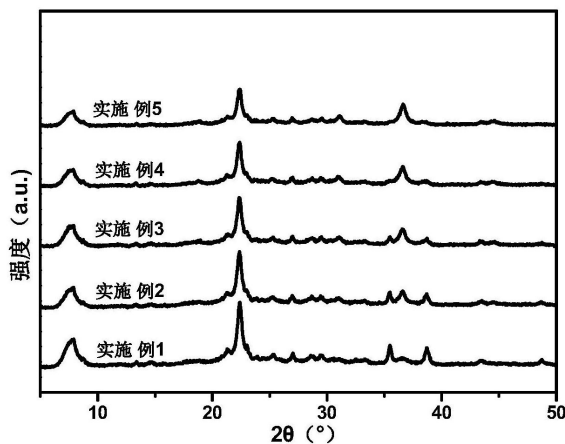
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

用于柴油车尾气的NH₃-SCO催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于柴油车尾气的NH₃-SCO催化剂的制备方法,其步骤包括:将Co盐和Cu盐溶于水形成混合液;取干燥后的Beta分子筛作为载体;将混合液逐滴滴入盛有载体Beta的容器中,边滴加边搅拌,滴加完毕后继续搅拌15-30min,使其混合均匀,浸渍过夜。浸渍结束后,置于烘箱中干燥,干燥得到SCO催化剂的前驱体;将此前驱体置于马弗炉中,于450-600℃空气气氛下焙烧3-5h,即得到用于柴油车尾气的NH₃-SCO催化剂。本发明所述方法制备的催化剂低温催化活性高、N₂选择性好且价格低廉,具有重要的实际和经济意义。



1. 一种用于柴油车尾气的 NH_3 -SCO催化剂的制备方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

步骤一、将Beta分子筛置于烘箱中,于 $100-120^\circ\text{C}$ 下干燥2-4h;

步骤二、称取2.467份硝酸铜和1.89份硝酸钴前驱体溶解于去离子水中形成混合液A,另外称取5份干燥后的Beta分子筛;

步骤三、将混合液A逐滴滴加到盛有Beta的容器内,边滴加边搅拌,滴加完毕后继续搅拌15-30min形成糊状,然后静置过夜;

步骤四、将上述静置过夜后的糊状催化剂前驱体放入烘箱中干燥得到固体;

步骤五、将上述固体置于马弗炉中,于 $450-600^\circ\text{C}$ 的空气气氛下,焙烧3-5h,即得到用于柴油车尾气的 NH_3 -SCO催化剂。

2. 根据权利要求1所述的用于柴油车尾气的 NH_3 -SCO催化剂的制备方法,其特征在于:步骤四中的干燥过程的条件为 $100-120^\circ\text{C}$ 下干燥10-12h。

3. 根据权利要求1所述的用于柴油车尾气的 NH_3 -SCO催化剂的应用,其特征在于,所述应用包括将权利要求1所述的制备方法制备得到的 NH_3 -SCO催化剂氧化,在反应温度为 $150\sim 400^\circ\text{C}$ 的条件下进行固定床反应,从而将 NH_3 氧化为 N_2 和 H_2O 。

用于柴油车尾气的NH₃-SCO催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于环境保护技术和环境催化领域,尤其涉及一种用于柴油车尾气的低温、N₂选择性较好的NH₃-SCO催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着我国经济水平不断提升,机动车人均保有量也在不断增加。我国交通运输部统计数据显示,虽然目前我国柴油车仅占汽车保有总量的17%,但它的氮氧化物(NO_x)排放量占汽车排放总量的近七成。针对柴油车尾气NO_x,一般采用选择性催化还原(SCR)处理,SCR处理时往往会喷入车用尿素以产生过量的NH₃作为还原剂,以达到更大的NO去除率,但实际参与还原反应的NH₃/NO的比值小于1(≈0.90-0.95),因此会造成未反应的NH₃的泄露现象。此外,国家标准对于NO_x排放限值要求越来越严格,为了达到NO_x的排放要求,会加入更多尿素,进而造成更大的NH₃泄露。将于2021年全面实施的国VI标准对于柴油车NH₃排放限值10ppm,因此需要在柴油车尾气后处理系统中加装ASC系统以实现过量氨的去除。

[0003] NH₃是一种无色、有强烈刺激气味的气体,极易溶于水,不仅对人体健康有害,而且还会引发酸雨、光化学烟雾、臭氧层破坏、温室效应等一系列环境问题。NH₃-SCO技术是应用于柴油车尾气氨去除最有前景的技术,目前,应用于催化氧化氨的催化剂主要有贵金属催化剂、过渡金属催化剂、复合氧化物催化剂和分子筛类催化剂。这些催化剂材料各有优缺点,其中,贵金属催化剂的催化活性较高,但是N₂选择性一般较差且贵金属价格昂贵;过渡金属催化剂N₂选择性较好但需要较高的起燃温度;复合氧化物催化剂的催化性能因材料而异,普遍低温活性有待提高;分子筛类催化剂由于其自身结构的特征对NH₃有良好的催化性能,但是高温下容易脱铝而破坏其结构稳定性。柴油车尾气排气温度约150~400℃,因此,用于柴油车尾气的NH₃-SCO催化剂必须具备宽温度窗口及高的N₂选择性。加之国VI标准将于2021年全国范围内实施,部分地区将于2019年7月1日开始实施,寻找用于柴油车尾气的NH₃-SCO催化剂迫在眉睫,具有重要的实际和经济意义。

发明内容

[0004] 针对上述柴油车排放尾气的特点,本发明提供一种用于柴油车尾气的NH₃-SCO催化剂的制备方法,是一种新型的金属氧化物负载型催化剂,该催化剂低温催化活性高、N₂选择性好且价格低廉,尤其是对于柴油车尾气氨泄漏的处理具有重要的实际和经济意义。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明提出一种用于柴油车尾气的NH₃-SCO催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0006] 步骤一、将Beta分子筛置于烘箱中,于100-120℃下干燥2-4h,之后测饱和吸水量;

[0007] 步骤二、称取一定量的硝酸铜和硝酸钴前驱体溶解于去离子水中形成混合液A,另外称取一定量干燥后的Beta分子筛,其中,质量比Co:Beta=0.01-0.1,质量比Cu:Beta=0.01-0.2;

[0008] 步骤三、将混合液A逐滴滴加到盛有Beta的容器内,边滴加边搅拌,滴加完毕后继续搅拌15-30min形成糊状,然后静置过夜;

[0009] 步骤四、将上述静置过夜后的糊状催化剂前驱体放入烘箱中干燥得到固体;

[0010] 步骤五、将上述固体置于马弗炉中,于450-600℃的空气气氛下,焙烧3-5h,即得到用于柴油车尾气的NH₃-SCO催化剂。

[0011] 本发明中,步骤四中的干燥过程的条件为100-120℃下干燥10-12h。

[0012] 将本发明所制备的用于柴油车尾气的NH₃-SCO催化剂在反应温度为150-400℃,以氧气为氧化剂,500ppm NH₃,10%O₂,N₂作平衡气,控制气体总流量在300mL/min、催化剂用量0.3ml的条件下进行固定床反应。待每个温度点稳定后测定反应炉出口处气体中NH₃、NO、NO₂和N₂O的浓度,并按(反应炉进口NH₃浓度-反应炉出口NH₃浓度)/(反应炉进口NH₃浓度)×100%计算转化率、按(反应炉进口NH₃浓度-反应炉出口NH₃浓度-反应炉出口NO浓度-反应炉出口NO₂浓度-反应炉出口N₂O浓度)/(反应炉进口NH₃浓度-反应炉出口NH₃浓度)×100%计算N₂选择性。

[0013] 经反复实验证实,本发明制备得到的NH₃-SCO催化剂在250~400℃条件下,其NH₃的转化率可达89~95%;在150~350℃条件下,其N₂选择性可达77%以上。本发明所制备的产品具有良好的低温活性,尤其是实施例5中的产品,其低温活性明显优于同类产品。实施例5中的产品在150度却具有最佳的N₂选择性。

[0014] 近年来,常见的用于NH₃-SCO的催化剂及催化效果列于表1,与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0015] (1)本发明采用常见及经济的无机盐和商用分子筛制备出NH₃-SCO催化剂;

[0016] (2)该催化剂去除NH₃的效率较高,且操作温度范围可在150-400℃;

[0017] (3)该催化剂N₂选择性良好。

类别	催化剂	制备方法	温度/℃	NH ₃ 转化率/%	N ₂ 选择性/%
贵金属	Pt/ZrO ₂	浸渍法	283℃	100	60
	Ag/γ-Al ₂ O ₃	浸渍法	160℃	100	60
	Pt-Pd-Rh	浸渍法	300℃	100	—
过渡金属	Cu/GE	浸渍法	250℃	—	85
	MnO ₂	水热法	170℃	100	49
复合氧化物	Cu-Ce-Zr	溶胶凝胶法	230℃	100	—
	CuO-Fe ₂ O ₃	溶胶凝胶法	250℃	70	91
	Co-Mg-Al	共沉淀法	350℃	48	64
	Ce/V/TiO ₂	浸渍法	350℃	100	>90
	Pt-Cu/ZSM-5	浸渍法	245℃	95	79
	Co-Cu/Beta (本工作)	浸渍法	250℃	100	>80

[0018] 表1

附图说明

[0020] 图1为本发明实施例1-5催化剂SCO活性测试NH₃转化率结果图;

[0021] 图2为本发明实施例1-5催化剂SCO活性测试N₂选择性结果图;

[0022] 图3为本发明实施例1-5获得的催化剂的XRD图

具体实施方式

[0023] 下面结合附图和具体实施例对本发明技术方案作进一步详细描述,所描述的具体实施例仅对本发明进行解释说明,并不用以限制本发明。

[0024] 实施例1、一种用于柴油车尾气的NH₃-SCO催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0025] (1)将Beta分子筛置于烘箱中,于120℃下干燥3h,备用。

[0026] (2)0.493g硝酸铜和1.89g硝酸钴溶解于4.78g去离子水中形成混合液A,另外称取5g干燥后的Beta分子筛,边滴加混合液A至Beta分子筛,边搅拌,滴加完毕后继续搅拌15min,静置过夜;

[0027] (3)将上述静置过夜后的糊状混合液置于120℃干燥12h后即得到SCO催化剂的前驱体;

[0028] (4)将上述催化剂的前驱体置于马弗炉中,于450℃及空气气氛下,焙烧3h,即得到用于柴油车尾气的低温NH₃-SCO催化剂。

[0029] 实施例1制备得到的NH₃-SCO催化剂中,质量比Co:Beta=0.02,质量比Cu:Beta=0.1,催化剂粒径为40~60目(300~450μm),该催化剂的XRD图如图3所示,其SCO活性测试结果见图1和图2,其中,活性测试条件:500ppmNH₃,5%O₂,N₂作平衡气,总流量300ml/min,催化剂用量0.3ml,实验设备:脱硝催化评价装置。

[0030] 实施例2、一种用于柴油车尾气的NH₃-SCO催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0031] (1)将Beta分子筛置于烘箱中,于120℃下干燥3h,备用。

[0032] (2)0.987g硝酸铜和1.89g硝酸钴溶解于4.78g去离子水中形成混合液A,另外称取5g干燥后的Beta分子筛,边滴加混合液A至Beta分子筛,边搅拌,滴加完毕后继续搅拌15min,静置过夜;

[0033] (3)将上述静置过夜后的糊状混合液置于120℃干燥12h后即得到SCO催化剂的前驱体;

[0034] (4)将上述催化剂的前驱体置于马弗炉中,于450℃及空气气氛下,焙烧3h,即得到用于柴油车尾气的低温NH₃-SCO催化剂。

[0035] 实施例2制备得到的NH₃-SCO催化剂中,质量比Co:Beta=0.04,质量比Cu:Beta=0.1,催化剂粒径为40~60目(300~450μm),该催化剂的XRD图如图3所示,其SCO活性测试结果见图1和图2,其中,活性测试条件:500ppmNH₃,5%O₂,N₂作平衡气,总流量300ml/min,催化剂用量0.3ml,实验设备:脱硝催化评价装置。

[0036] 实施例3、一种用于柴油车尾气的NH₃-SCO催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0037] (1)将Beta分子筛置于烘箱中,于120℃下干燥3h,备用。

[0038] (2)1.48g硝酸铜和1.89g硝酸钴溶解于4.78g去离子水中形成混合液A,另外称取5g干燥后的Beta分子筛,边滴加混合液A至Beta分子筛,边搅拌,滴加完毕后继续搅拌15min,静置过夜;

[0039] (3) 将上述静置过夜后的糊状混合液置于120℃干燥12h后即得到SCO催化剂的前驱体;

[0040] (4) 将上述催化剂的前驱体置于马弗炉中,于450℃及空气气氛下,焙烧3h,即得到用于柴油车尾气的低温NH₃-SCO催化剂。

[0041] 实施例5制备得到的NH₃-SCO催化剂中,质量比Co:Beta=0.06,质量比Cu:Beta=0.1,催化剂粒径为40~60目(300~450μm),该催化剂的XRD图如图3所示,其SCO活性测试结果见图1和图2,其中,活性测试条件:500ppmNH₃,5%O₂,N₂作平衡气,总流量300ml/min,催化剂用量0.3ml,实验设备:脱硝催化评价装置。

[0042] 实施例4、一种用于柴油车尾气的NH₃-SCO催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0043] (1) 将Beta分子筛置于烘箱中,于120℃下干燥3h,备用。

[0044] (2) 1.973g硝酸铜和1.89g硝酸钴溶解于4.78g去离子水中形成混合液A,另外称取5g干燥后的Beta分子筛,边滴加混合液A至Beta分子筛,边搅拌,滴加完毕后继续搅拌15min,静置过夜;

[0045] (3) 将上述静置过夜后的糊状混合液置于120℃干燥12h后即得到SCO催化剂的前驱体;

[0046] (4) 将上述催化剂的前驱体置于马弗炉中,于450℃及空气气氛下,焙烧3h,即得到用于柴油车尾气的低温NH₃-SCO催化剂。

[0047] 实施例4制备得到的NH₃-SCO催化剂中,质量比Co:Beta=0.08,质量比Cu:Beta=0.1,催化剂粒径为40~60目(300~450μm),该催化剂的XRD图如图3所示,其SCO活性测试结果见图1和图2,其中,活性测试条件:500ppmNH₃,5%O₂,N₂作平衡气,总流量300ml/min,催化剂用量0.3ml,实验设备:脱硝催化评价装置。

[0048] 实施例5、一种用于柴油车尾气的NH₃-SCO催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0049] (1) 将Beta分子筛置于烘箱中,于120℃下干燥3h,备用。

[0050] (2) 2.467g硝酸铜和1.89g硝酸钴溶解于4.78g去离子水中形成混合液A,另外称取5g干燥后的Beta分子筛,边滴加混合液A至Beta分子筛,边搅拌,滴加完毕后继续搅拌15min,静置过夜;

[0051] (3) 将上述静置过夜后的糊状混合液置于120℃干燥12h后即得到SCO催化剂的前驱体;

[0052] (4) 将上述催化剂的前驱体置于马弗炉中,于450℃及空气气氛下,焙烧3h,即得到用于柴油车尾气的低温NH₃-SCO催化剂。

[0053] 实施例5制备得到的NH₃-SCO催化剂中,质量比Co:Beta=0.1,质量比Cu:Beta=0.1,催化剂粒径为40~60目(300~450μm),该催化剂的XRD图如图3所示,其SCO活性测试结果见图1和图2,其中,活性测试条件:500ppmNH₃,5%O₂,N₂作平衡气,总流量300ml/min,催化剂用量0.3ml,实验设备:脱硝催化评价装置。

[0054] 从图2中可以看出,本发明的催化剂的低温N₂选择性高、尤其是150度的低温N₂选择性,可以达到95,这是现有技术中各个制备方法都很难达到的。

[0055] 综上,如图1、图2和图3所示,从本发明实施例1~5制备所得催化剂的NH₃转化率及N₂选择性结果图,可以得出,利用本发明制备方法制备得到的用于柴油车尾气的NH₃-SCO催化剂,低温催化性能良好,性价比高。反应中而搅拌静置时间,蒸馏水洗涤次数,干燥及焙烧

温度时间对其活性影响较小,Co-Cu/Beta催化剂在150-400℃范围尤其是在250~400℃内均有较高的去除NH₃的能力,且N₂选择性较好,即在一定温度内可实现对NH₃的高效去除,可广泛应用于柴油车尾气泄露氨的处理。

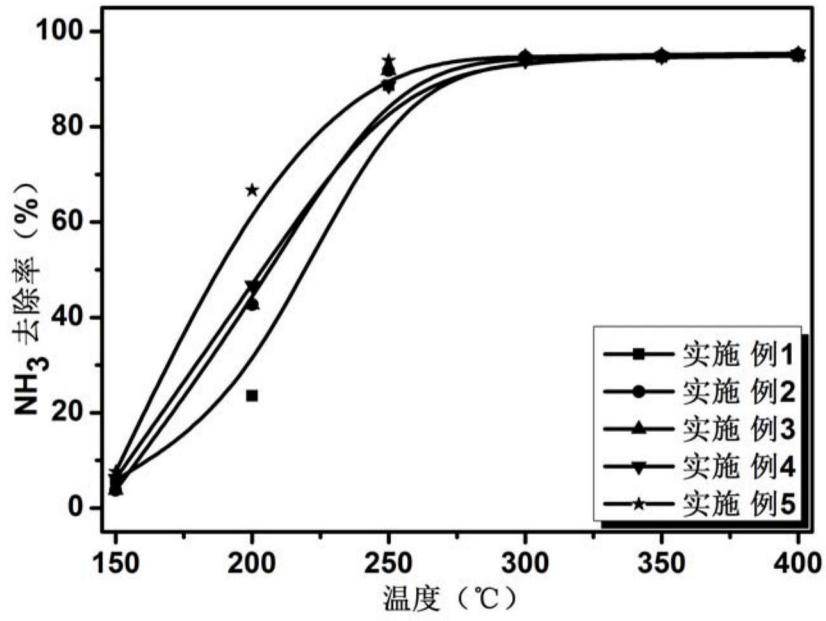


图1

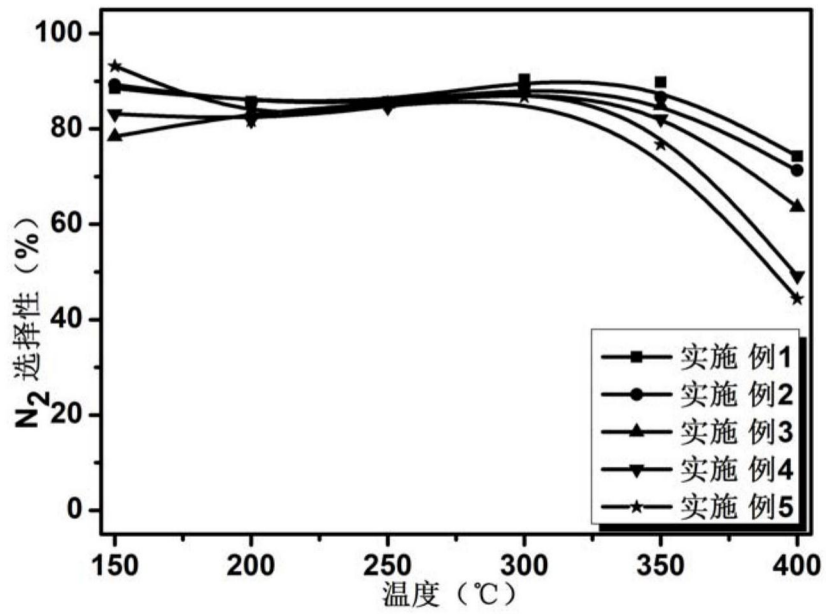


图2

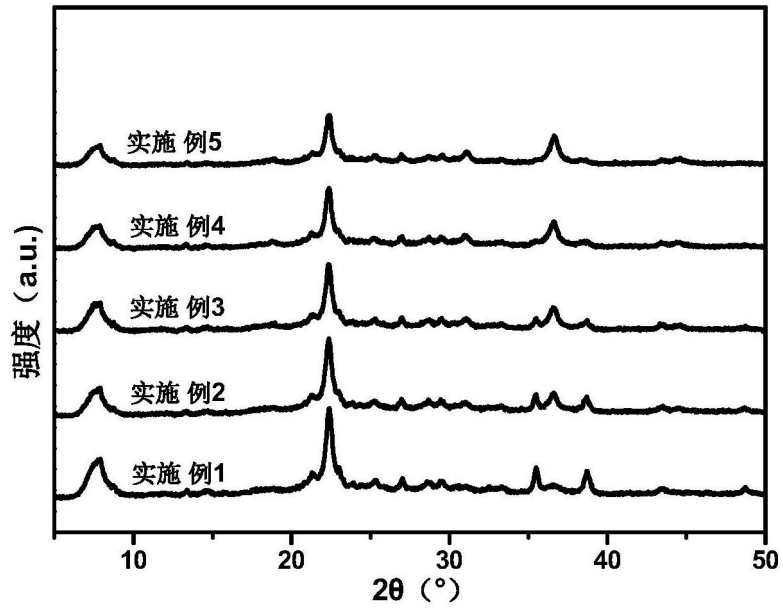


图3