



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101791561 B

(45) 授权公告日 2012.05.23

(21) 申请号 201010152637.4

(22) 申请日 2010.04.22

(73) 专利权人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037 号

(72) 发明人 向军 孙路石 胡松 苏胜 谢天
曹蕃

(74) 专利代理机构 华中科技大学专利中心
42201

代理人 朱仁玲

(51) Int. Cl.

B01J 23/889 (2006.01)

B01D 53/60 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

审查员 史立红

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种脱硫脱硝催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种低温活性高的脱硫脱硝催化剂,按照质量百分比包括 5~10% CuO, 5~10% Fe₂O₃, 5~10% MnO₂和 70~80% Al₂O₃。制备上述催化剂的方法为:(1)取适量重量百分数为 95%的 Al₂O₃颗粒,经马弗炉烘干去结晶水;(2)配制硝酸铜、硝酸铁、乙酸锰浸渍液;(3)载体和浸渍液混合,浸渍、加热、减压、旋转蒸发,去除混合物中的水分;(4)经干燥,焙烧,活化制成载体。本发明制备的催化剂低温活性好,能同时脱硫脱硝,原料成本低,能够再生循环使用,副产品可回收利用,无二次污染。

1. 一种低温活性高的脱硫脱硝催化剂,按照质量百分比由5~10%的CuO,5~10%的Fe₂O₃,5~10%的MnO₂和70~80%的Al₂O₃组成,其中,Al₂O₃为γ-Al₂O₃氧化铝颗粒。

2. 一种制备权利要求1所述催化剂的方法,包括以下步骤:

(1) 选取适量活性氧化铝γ-Al₂O₃颗粒,在马弗炉中于200℃下彻夜烘干去结晶水,去结晶水后作为载体;

(2) 配制浸渍液:在水中添加硝酸铜、硝酸铁和乙酸锰,所添加的金属盐量应保证制成的催化剂含5~10% CuO,5~10% Fe₂O₃及5~10% MnO₂;

(3) 将载体和浸渍液混合,送入旋转蒸发仪中,充分浸渍一段时间后,加热、减压、旋转蒸发,去除混合物中的水分;

(4) 将上述去除水分的混合物干燥,再在450~850℃下焙烧3~5小时,活化即制得所述催化剂。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述催化剂的物理参数为:颗粒粒径Φ3~5mm,比表面积≥200m²/g,孔容积≥0.4ml/g,灼烧减量≤7%,破碎强度≥80N/粒。

一种脱硫脱硝催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及大气污染治理领域,特别是涉及一种在燃煤电厂烟气管道末端的低温条件下,同时脱除烟气中的SO₂和NO_x气体的催化剂及其制备工艺,其中NO_x代表氮氧化物。

背景技术

[0002] 能源、化工、冶金、交通等行业燃用化石燃料(煤、石油、天然气等)所释放的烟气中含有大量的SO₂和NO_x,对大气造成严重污染。随着我国国民经济的快速发展,SO₂和NO_x的排放量不断增加,环境问题已成为影响我国国民经济可持续发展的关键问题。近年来,我国政府对环境问题给予极大的关注,我国环保法已明确规定,燃用煤种含硫量大于1%的电站锅炉,必须配有脱硫设施。并且如果按目前的排放情况,只控制SO₂排放,而不采取有效措施控制NO_x的排放,有专家预计到2015~2020年,火电行业NO_x排放总量将会超过SO₂,成为电力行业第一大酸性气体污染物。

[0003] 因此,在国力有限的状况下,大力发展低费用的污染防治技术是当务之急。同时脱硫脱硝技术在经济上具有巨大的优势,是一项符合我国国情的烟气治理技术,有良好的发展前景。目前,常见的烟气脱硫脱硝技术主要有电子束法、活性炭法和铝基铜法。尽管电子束法已经实现工业化,但由于其操作费用高,难以在国内大规模推广,而现有催化剂(包括活性炭和铝基铜),由于在硫容、催化剂耐磨性、制备工艺等方面存在的问题至今未实现工业化。浸渍法是一种目前较为常见的工艺成熟的催化剂制备方法,但是对于采用此法制备的催化剂,活性组分在载体内部和外表面分布不均,采用旋转蒸发结合浸渍法制备的催化剂可一定程度解决这一问题。

[0004] 目前脱硝技术研究的发展趋势就是系统末端的低温(低于250℃)选择性催化还原(SCR)技术,寻找高效低温催化剂。低温脱硝技术由于其位于石灰石-石膏湿法烟气脱硫系统(FGD)和除尘装置以后,通过反应器的烟气具有低温、低硫和低尘的特性,对于反应器钢结构和吹灰装置的设计要求会有所降低,能够在一定程度上降低成本。同时,不用对烟气进行预热,节省了能量消耗和改装置的费用。因此,研究开发成本低、低温活性高、无二次污染的可再生金属氧化物脱硫脱硝催化剂及其制备工艺具有重大的意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种低温活性高的脱硫脱硝催化剂,原料成本低,脱硫脱硝效率高,能够再生循环使用,副产品可回收利用,无二次污染。

[0006] 本发明的另一目的在于提供一种用于制备上述脱硫脱硝催化剂的方法,采用此方法制备的催化剂硫容量大、耐磨损,能再生循环使用,副产品可回收利用,无二次污染。

[0007] 一种低温活性高的脱硫脱硝催化剂,按照质量百分比由5~10%的CuO,5~10%的Fe₂O₃,5~10%的MnO₂和70~80%的Al₂O₃组成。

[0008] 一种制备所述催化剂的方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 选取适量活性氧化铝颗粒,去结晶水后作为载体;

[0010] (2) 配制浸渍液：在水中添加硝酸铜、硝酸铁和乙酸锰，所添加的金属盐量应保证制成的催化剂含 5 ~ 10% CuO, 5 ~ 10% Fe₂O₃ 及 5 ~ 10% MnO₂；

[0011] (3) 将载体和浸渍液混合，送入旋转蒸发仪中，充分浸渍一段时间后，加热、减压、旋转蒸发，去除混合物中的水分；

[0012] (4) 将上述去除水分的混合物干燥，再在 450 ~ 850℃ 下焙烧 3 ~ 5 小时，活化即制成催化剂。

[0013] 本发明所述的活性氧化铝颗粒为 γ -Al₂O₃。

[0014] 本发明所述催化剂的物理参数为：颗粒粒径 Φ 3 ~ 5mm，比表面积 \geq 200m²/g，孔容积 \geq 0.4ml/g，灼烧减量 \leq 7%，破碎强度 \geq 80N/粒。

[0015] 本发明所述的去结晶水是在马弗炉中于 200℃ 下彻夜烘干完成的。

[0016] 本发明的技术效果体现在：

[0017] (1) 本发明采用活性氧化铝颗粒、硝酸铜以及硝酸铁、乙酸锰为原料，这些原料来源广泛，容易获取，成本低。

[0018] (2) 制备的催化剂活性强，硫容量大，比表面积大，因此具有较好的脱硫脱硝效果，在模拟烟气实验中，脱硫脱硝效率均可达到 90% 以上，尤其在低温段脱硝活性较好。

[0019] (3) 催化剂稳定，耐磨，可以在较长时间内保持一定活性。

[0020] (4) 催化剂为干态，使用时不需要水溶液，减少了水耗。

[0021] (5) 反应过程中，催化剂首先吸收 SO₂ 生成硫酸盐达到脱硫目的，在一定的反应温度和停留时间保证下，脱除烟气中的 SO₂，进行烟气净化反应： $MO+SO_2+1/2O_2 \rightarrow MSO_4$ ，生成的硫酸盐还能够促进 NO_x 与 NH₃ 反应以起到脱硝作用。脱硫脱硝后，将含有大量 SO₂ 的催化剂转移到再生系统进行再生，在 450℃ 温度和 CH₄ 气体流速下，进行如下再生反应： $2MSO_4 \rightarrow 2MO+SO_3+SO_2+1/2O_2$ 。再生后的催化剂用传动机构转移至反应器，继续参与脱硫脱硝反应。再生过程产生的 SO₂、SO₃ 混合气体送入副产品处理部分，经催化、转化和吸收，获得浓度为 92% 以上的浓硫酸副产品，以达到回收利用、减少二次污染的目的。

具体实施方式

[0022] 下面列举实施例对本发明做进一步说明：

[0023] 实施例 1

[0024] 取 55 ~ 60g 活性氧化铝颗粒（如 γ -Al₂O₃），放入马弗炉 200℃ 下彻夜烘干去结晶水，取出后称量 50g 后装入旋转蒸发仪的蒸发瓶。配置金属盐溶液，称取 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 晶体 12.10g，Fe(NO₃)₃ · 3H₂O 晶体 20.20g，(CH₃COO)₂Mn · 4H₂O 晶体 11.26g，混合后加水搅拌均匀制成浸渍液。将配置好的浸渍液倒入蒸发瓶与活性氧化铝颗粒混合，旋转浸渍一定时间，再加热、减压、旋转蒸出水直至氧化铝颗粒表面无明显水痕。浸渍好的氧化铝固体在烘箱中 120℃ 下彻夜干燥后，送入马弗炉 500℃ 下进行焙烧 4 小时可得到所要的催化剂。催化剂颗粒粒径 Φ 3 ~ 5mm，比表面积 \geq 200m²/g，孔容积 \geq 0.4ml/g，灼烧减量 \leq 7%，破碎强度 \geq 80N/粒。

[0025] 实施例 2

[0026] 取 55 ~ 60g 活性氧化铝颗粒（如 γ -Al₂O₃），放入马弗炉 200℃ 下彻夜烘干去结晶水，取出后称量 50g 后装入旋转蒸发仪的蒸发瓶。配置金属盐溶液，称取 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O

晶体 6.05g, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体 10.10g, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体 5.63g, 混合后加水搅拌均匀制成浸渍液。将配置好的浸渍液倒入蒸发瓶与活性氧化铝颗粒混合, 旋转浸渍一定时间, 再加热、减压、旋转蒸发出水直至氧化铝颗粒表面无明显水痕。浸渍好的氧化铝固体在烘箱中 120°C 下彻夜干燥后, 送入马弗炉 600°C 下进行焙烧 3 小时可得到所要的催化剂。催化剂颗粒粒径 $\Phi 3 \sim 5\text{mm}$, 比表面积 $\geq 200\text{m}^2/\text{g}$, 孔容积 $\geq 0.4\text{ml}/\text{g}$, 灼烧减量 $\leq 7\%$, 破碎强度 $\geq 80\text{N}/\text{粒}$ 。

[0027] 实施例 3

[0028] 取 55 ~ 60g 活性氧化铝颗粒 (如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 放入马弗炉 200°C 下彻夜烘干去结晶水, 取出后称量 50g 后装入旋转蒸发仪的蒸发瓶。配置金属盐溶液, 称取 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体 12.10g, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体 10.10g, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体 11.26g, 混合后加水搅拌均匀制成浸渍液。将配置好的浸渍液倒入蒸发瓶与活性氧化铝颗粒混合, 旋转浸渍一定时间, 再加热、减压、旋转蒸发出水直至氧化铝颗粒表面无明显水痕。浸渍好的氧化铝固体在烘箱中 120°C 下彻夜干燥后, 送入马弗炉 450°C 下进行焙烧 5 小时可得到所要的催化剂。催化剂颗粒粒径 $\Phi 3 \sim 5\text{mm}$, 比表面积 $\geq 200\text{m}^2/\text{g}$, 孔容积 $\geq 0.4\text{ml}/\text{g}$, 灼烧减量 $\leq 7\%$, 破碎强度 $\geq 80\text{N}/\text{粒}$ 。

[0029] 用上述脱硫脱硝催化剂进行实验室小型加热炉模拟烟气实验, 采用由本申请人已授权专利“可再生金属氧化物脱硫技术与系统”(ZL01133521.1) 的技术与设备, 实验中在常压下, 操作温度为 $80 \sim 350^\circ\text{C}$ 的条件下通入 2000ppm 的 SO_2 , 750ppm 的 NO , 氧气为 6%, 并以 N_2 作为平衡气, 反应器前段进行脱硫, 反应器后端按 NH_3/NO 摩尔比 1.0 ~ 1.2 喷入 NH_3 作为还原剂, 进行同时脱硫脱硝。采用烟气分析仪 (KM900) 及便携式红外检测仪 (GASMET FT-IR Dx4000) 对脱硫脱硝前后的烟气成分进行测量。脱硫脱硝反应器和再生反应器均采用电加热管式炉, 以维持稳定的反应温度。实验结果表明:

[0030] (1) 在 2000ppm 入口 SO_2 气体浓度以及 350°C 的操作温度下, 经历 12 个周期的脱硫-再生实验, 脱硫率仍能维持在 90% 以上;

[0031] (2) 在 NH_3/NO 摩尔比为 1.0、1.1 和 1.2 三种模拟烟气情况下, 分别经历 12 个周期的脱硝-再生实验, 在 300°C 脱硝效率可达 90% 以上, 在 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 脱硝效率也可达到 80% 以上, 性能明显优于普通催化剂;

[0032] (3) 比表面测定显示, 脱硫脱硝后的催化剂比表面积相对新鲜催化剂有所减小 (约减小 8 ~ 10%), 而经过再生后, 比表面积基本得到恢复;

[0033] (4) 再生后催化剂能够维持良好的活性, 持久的寿命;

[0034] (5) 再生气中 SO_2 的浓度可达 6% (体积比), 可对副产品加以处理利用, 从而避免二次污染;

[0035] (6) 实验表明, 本脱硫剂能够达到工业应用的要求。