



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103785409 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201410055342. 3

(22) 申请日 2014. 02. 19

(73) 专利权人 哈尔滨工程大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区南通大街 145 号哈尔滨工程大学科技处知识产权办公室

(72) 发明人 董国君 王永恩

(51) Int. Cl.

- B01J 23/889(2006. 01)
- B01J 37/02(2006. 01)
- B01J 37/34(2006. 01)
- B01D 53/90(2006. 01)
- B01D 53/56(2006. 01)

审查员 王晓平

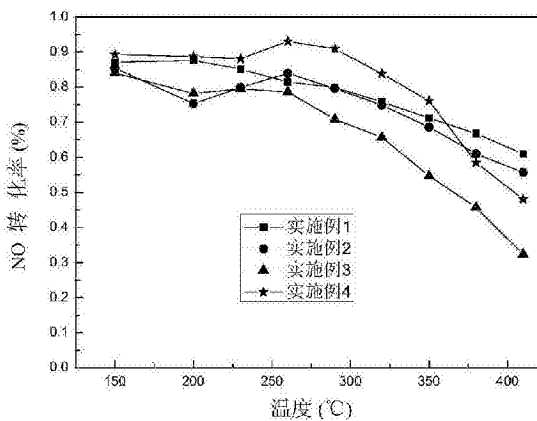
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种超声与分步浸渍法制备低温脱硝复合催化剂的方法

(57) 摘要

本发明提供的是一种超声与分步浸渍法制备低温脱硝复合催化剂的方法。0.1 ~ 5g 草酸超声一段时间使之完全溶于水中,加入 0.01 ~ 1g 偏钒酸铵超声,加入 0.01 ~ 1g 钨酸铵超声,搅拌后得到溶液 A;将 1 ~ 10g 二氧化钛粉末加入到装有水的容器中,加入 1 ~ 20g 50wt% 硝酸锰溶液、1 ~ 10g 硝酸铈和 1 ~ 10g 硝酸铁,超声至完全溶解得到溶液 B;将溶液 A 加入到溶液 B 中,在 100 ~ 200°C 温度下搅拌反应 0.5 ~ 3h;烘干;研磨;在 400 ~ 800°C 煅烧 1 ~ 5h;冷却至室温,再研磨得到低温脱硝复合催化剂。本发明采用超声与分步浸渍法相结合制备了高效低温脱硝复合催化剂。所得催化剂在 150-370°C 之间脱硝效率可以达到 80% 以上,在 230°C 时脱硝活性达到最高 93%。



1. 一种超声与分步浸渍法制备低温脱硝复合催化剂的方法,其特征是:

步骤一,0.1 ~ 5g 草酸超声一段时间使之完全溶于 10 ~ 1000g 水中,再加入 0.01 ~ 1g 偏钒酸铵超声一段时间使完全溶解,再加入 0.01 ~ 1g 钨酸铵超声一段时间使完全溶解,搅拌后得到溶液 A;

步骤二,将 1 ~ 10g 二氧化钛粉末加入到装有水的容器中,搅拌均匀后,再加入 1 ~ 20g 50wt% 硝酸锰溶液、1 ~ 10g 硝酸铈和 1 ~ 10g 硝酸铁,超声至完全溶解得到溶液 B;

步骤三,将溶液 A 加入到溶液 B 中,在 100 ~ 200°C 温度下搅拌反应 0.5 ~ 3h;

步骤四,烘干,温度为 50 ~ 200°C、时间为 1 ~ 5h;

步骤五,研磨;

步骤六,在 400 ~ 800°C 煅烧 1 ~ 5h;

步骤七,冷却至室温,再研磨得到 $V_2O_5-WO_3/MnO_2-CeO_2-Fe_2O_3/TiO_2$ 低温脱硝复合催化剂产品。

一种超声与分步浸渍法制备低温脱硝复合催化剂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种低温脱硝复合催化剂的制备方法,具体地说是一种高效低温脱硝复合催化剂 $V_2O_5-WO_3/MnO_3-CeO_2-Fe_2O_3/TiO_2$ 的制备方法。

背景技术

[0002] 氮氧化物 (NO_x) 是主要的大气污染物之一,排放到大气中的 NO_x 会形成酸雨、破坏臭氧层、产生温室效应、损害人类身体健康。据统计,我国大气污染中氮氧化物约 70% 来自煤炭的直接燃烧,2012 年全国氮氧化物排放量 2338 万吨,因此,对氮氧化物的有效净化迫在眉睫。

[0003] 目前减少 NO_x 排放的措施主要分为 2 种:燃烧控制和烟气脱硝。在实际生产中,低 NO_x 燃烧技术对 NO_x 的降低率不超过 60%,已无法到达日益严格的排放标准,因此要进一步降低 NO_x 的排放必须采用烟气脱硝技术。国内外很多学者进行了大量的研究工作,选择性催化还原法 (selective catalytic reduction, SCR) 是目前较为成熟和高效的主要脱硝技术之一,而其核心问题就在于催化剂的研制。

[0004] 国内外学者对许多催化剂体系进行了深入系统的研究,如 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$, Mn/TiO_2 , Fe/TiO_2 , Cu/TiO_2 , MnO_x-CeO_2/TiO_2 等等。目前,工业化应用的 NH_3-SCR 催化剂,多以 TiO_2 为载体,在负载一定量的 V_2O_5 、 WO_3 或者 MoO_3 等组分,该类催化剂在高效净化 NO_x 的同时,具备良好的抗硫性能。但是,该技术在实际使用中仍存在问题,脱硝活性温度窗口窄 ($300 \sim 400^\circ C$);活性组分钒有毒、易流失、毒害环境、容易造成二次污染;以及易使 SO_2 氧化为 SO_3 等缺点。因此,开发新型具有高 SCR 脱硝活性,宽脱硝温度窗口,无毒、无害、廉价的钒基或者非钒基 SCR 脱硝催化剂,并将其应用于火电厂等燃煤固定源尾部烟气氮氧化物的催化净化,具有重要的环境和社会意义。

[0005] 目前,国内已经申请的关于 SCR 脱硝催化剂的专利中,公开号为 CN101468314A 采用浸渍法制备 V_2O_5/TiO_2 催化剂,在 NO_300ppm , $NH_3360ppm$, $O_25%$, $210^\circ C$ 条件下, NO 转化率高达 93%。但是高钒 SCR 催化剂存在氧化 SO_2 成 SO_3 的问题, SO_3 与水和 NH_3 生成硫酸盐并沉积在催化剂表面,降低催化剂活性和寿命,同时 SO_3 严重腐蚀管道设备,增加设备成本。公开号为 CN102553574A 采用浸渍法制备 $V_2O_5 - MnO_2/TiO_2$, 在 $NO1000ppm$, $NH_31000ppm$, $O_23%$, N_2 为平衡气,总气量为 $3L/min$,反应空速 (GHSV) 为 $30000h^{-1}$,在 $200^\circ C$ 脱硝活性才 56.1%, $230^\circ C$ 时脱硝活性才达到 80%,这是由于偏钒酸铵和硝酸锰一起溶解后在负载到 TiO_2 上, TiO_2 表面上的助剂锰物种与主活性组分 V 物种竞争,所以表面 V 物种浓度较低,导致催化剂的脱硝活性偏低。公开号为 CN101920213A 以金属有机框架物为载体,以 Mn、Fe、Cu、V、Ce 为活性物质,制成的催化剂在 $80 \sim 200^\circ C$ 测得 NO 的转化率在 80% 以上。但由于活性物质是通过普通浸渍法负载的,活性物质容易脱落。公开号为 CN1724149 以 TiO_2 为载体,活性组分为 Mn 及变价金属铁或铜或钒或铈或铬的金属氧化物,在 $120^\circ C$ 时活性接近 100%,但该方法制得的催化剂为以 Mn 为主活性组分,其他金属氧化物为助剂,适合 $120^\circ C$ 左右尾气处理。

[0006] 文献 Johannes Due-Hansen, Søren B. Rasmussen, Ewelina Mikolajska, Miguel

A. Ba nares, Pedro ~~Avilac~~, Rasmus Fehrmann. Redox behaviour of vanadium during hydrogen - oxygen exposure of the $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ SCR catalyst at $250\text{ }^\circ\text{C}$. Applied Catalysis B: Environmental 107 (2011) 340 - 346, 制备二元 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂在 $275\text{ }^\circ\text{C}$ 以上催化脱硝活性才达到 80%; Zhongbiao Wu, Boqiong Jiang, Yue Liu, Haiqiang Wang and Ruiben Jin. DRIFT Study of Manganese/Titania-Based Catalysts for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH_3 . Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 5812-5817, Fe-Mn/ TiO_2 催化剂的催化脱硝活性在 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 以上才达到 80%; 郭坤, 宋存义, 常冠钦, 张闻涛. 超声波浸渍法制备 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 选择性催化还原脱硝催化剂. 环境工程, 2013, 31 (2), 采用超声浸渍法制备的二元 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂在 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 以上催化活性才达到 80% 以上, 低温活性较差。

[0007] 目前, 研究开发成本低廉、环境友好的低钒或者非钒基 SCR 催化剂是国内外学术界和产业界的一个热点课题。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种开发使用温度低、活性高、活性温度窗口宽、脱硝效率高的超声与分步浸渍法制备低温脱硝复合催化剂的方法。

[0009] 本发明的目的是这样实现的:

[0010] 步骤一, $0.1\sim 5\text{g}$ 草酸超声一段时间使之完全溶于 $10\sim 1000\text{g}$ 水中, 再加入 $0.01\sim 1\text{g}$ 偏钒酸铵超声一段时间使完全溶解, 再加入 $0.01\sim 1\text{g}$ 钨酸铵超声一段时间使完全溶解, 搅拌后得到溶液 A;

[0011] 步骤二, 将 $1\sim 10\text{g}$ 二氧化钛粉末加入到装有水的容器中, 搅拌均匀后, 再加入 $1\sim 20\text{g}$ 50wt% 硝酸锰溶液、 $1\sim 10\text{g}$ 硝酸铈和 $1\sim 10\text{g}$ 硝酸铁, 超声至完全溶解得到溶液 B;

[0012] 步骤三, 将溶液 A 加入到溶液 B 中, 在 $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下搅拌反应 $0.5\sim 3\text{h}$;

[0013] 步骤四, 烘干, 温度为 $50\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间为 $1\sim 5\text{h}$;

[0014] 步骤五, 研磨;

[0015] 步骤六, 在 $400\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 $1\sim 5\text{h}$;

[0016] 步骤七, 冷却至室温, 再研磨得到 $V_2O_5-WO_3/MnO_2-CeO_2-Fe_2O_3/TiO_2$ 低温脱硝复合催化剂产品。

[0017] 本发明在 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 配方的基础上, 大大降低了 V 与 W 的量, 同时添加了另外三种助剂从而制备了一种成本低、毒性小、抗硫能力强、宽温度活性窗口和高效去除 NO_x 的脱硝催化剂。超声法已被作为制备高效脱硝催化剂的方法, 但采用分步法制备高效低温脱硝复合催化剂还未有报道。开发低温、高活性、宽活性温度窗口的高效脱硝催化剂成为亟待解决的问题。

[0018] 本发明采用超声与分步浸渍法相结合制备了高效低温脱硝复合催化剂。所得催化剂在 $150\sim 370\text{ }^\circ\text{C}$ 之间脱硝效率可以达到 80% 以上, 在 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 时脱硝活性达到最高 93%。与相同条件下的普通浸渍法制得的催化剂相比, 低温段活性明显提高, 对其在脱硝方面的应用更具使用价值。

[0019] 本发明采用锐钛矿型的二氧化钛为载体, 五氧化二钒为主活性组分, 三氧化钨、二氧化锰、二氧化铈和三氧化二铁为发挥协同效应的次活性组分, 其表示为 $V_2O_5-WO_3/$

$\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 。

[0020] 所述 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合催化剂, 活性组分 V_2O_5 以偏钒酸铵的形式加入, 次活性组分 WO_3 以钨酸铵的形式加入, MnO_2 以 50wt% 硝酸锰溶液的形式加入, CeO_2 以硝酸铈的形式加入, Fe_2O_3 以硝酸铁的形式加入。原料组成摩尔比为二氧化钛: 硝酸锰: 硝酸铈: 硝酸铁: 蒸馏水 = 1:0.1 ~ 20:0.1 ~ 10:0.1 ~ 10:10 ~ 1000, 偏钒酸铵: 草酸: 钨酸铵: 蒸馏水 = 0.1 ~ 10:1 ~ 100:0.01 ~ 10:10 ~ 1000。从而达到了降低主活性组分钒的含量, 同样能够达到有效还原 NO_x 的目的。

附图说明

[0021] 图 1 为复合催化剂的脱硝活性图。

具体实施方式

[0022] 为了是本领域的技术人员更好的理解本发明的技术方案, 下面结合实施例对本发明的技术方案及效果作进一步描述。但是, 所使用的具体方法、配方和说明并不是对本发明的限制。

[0023] 实施例 1

[0024] A、先将 2g 草酸超声 10min 完全溶于 50g 水中, 再加入 0.0514g 偏钒酸铵, 采用超声 10min 完全溶解, 再加入 0.2625g 钨酸铵, 采用超声 10min 完全溶解、搅拌后形成钒钨溶液, 待变为墨绿色后用。

[0025] B、再将 4g 二氧化钛粉末加入到另一 250ml 大盛有 50ml 水的烧杯中, 搅拌均匀后, 再加入 3.579g50wt% 硝酸锰溶液、0.76g 硝酸铈和 1.01g 硝酸铁, 采用超声 10min 完全溶解、搅拌。

[0026] C、将配好的钒钨溶液加入上述溶液, 放在电热套上在 120℃ 温度下搅拌 2h 反应。

[0027] D、将搅拌好的样品放入设定在 120℃ 温度下的烘箱中烘干。

[0028] E、将干燥后的粉末研磨后, 筛选出 20 ~ 40 目于 400℃ 煅烧 3h。

[0029] 用上述方法制备高效低温脱硝复合催化剂。该催化剂在实验室模拟烟气条件下, NH_3 为还原剂, NO 初始浓度为 1000ppm, 混合气中平衡气为 N_2 , $\text{NH}_3/\text{NO}=1:1$, 空速为 10000h^{-1} , 其活性在 150-290℃ 之间脱硝效率可以达到 80% 以上。

[0030] 实施例 2

[0031] A、先将 2g 草酸超声 10min 完全溶于 50g 水中, 再加入 0.1542g 偏钒酸铵, 采用超声 10min 完全溶解, 再加入 0.4374g 钨酸铵, 采用超声 10min 完全溶解、搅拌后形成钒钨溶液, 待变为墨绿色后用。

[0032] B、再将 4g 二氧化钛粉末加入到另一 250ml 大盛有 50ml 水的烧杯中, 搅拌均匀后, 再加入 3.579g50wt% 硝酸锰溶液、0.76g 硝酸铈和 1.01g 硝酸铁, 采用超声 10min 完全溶解、搅拌。

[0033] C、将配好的钒钨溶液加入上述溶液, 放在电热套上在 120℃ 温度下搅拌 2h 反应。

[0034] D、将搅拌好的样品放入设定在 120℃ 温度下的烘箱中烘干。

[0035] E、将干燥后的粉末研磨后, 筛选出 20 ~ 40 目于 500℃ 煅烧 3h。

[0036] 用上述方法制备高效低温脱硝复合催化剂, 该催化剂在实验室模拟烟气条件下,

NH_3 为还原剂,NO 初始浓度为 1000ppm,混合气中平衡气为 N_2 , $\text{NH}_3/\text{NO}=1:1$,空速为 10000h^{-1} ,其活性在 150–290℃之间脱硝效率可以达到 80% 以上。

[0037] 实施例 3

[0038] A、先将 2g 草酸超声 10min 完全溶于 50g 水中,再加入 0.2572g 偏钒酸铵,采用超声 10min 完全溶解,再加入 0.4374g 钨酸铵,采用超声 10min 完全溶解、搅拌后形成钒钨溶液,待变为墨绿色后用。

[0039] B、再将 4g 二氧化钛粉末加入到另一 250ml 大盛有 50ml 水的烧杯中,搅拌均匀后,再加入 7.158g50wt% 硝酸锰溶液、1.52g 硝酸铈和 2.02g 硝酸铁,采用超声 10min 完全溶解、搅拌。

[0040] C、将配好的钒钨溶液加入上述溶液,放在电热套上在 120℃温度下搅拌 2h 反应。

[0041] D、将搅拌好的样品放入设定在 120℃温度下的烘箱中烘干。

[0042] E、将干燥后的粉末研磨后,筛选出 20 ~ 40 目于 400℃煅烧 3h。

[0043] 用上述方法制备高效低温脱硝复合催化剂,该催化剂在实验室模拟烟气条件下, NH_3 为还原剂,NO 初始浓度为 1000ppm,混合气中平衡气为 N_2 , $\text{NH}_3/\text{NO}=1:1$,空速为 10000h^{-1} ,其活性在 150–270℃之间脱硝效率可以达到 80% 以上。

[0044] 实施例 4

[0045] A、先将 2g 草酸超声 10min 完全溶于 50g 水中,再加入 0.0514g 偏钒酸铵,采用超声 10min 完全溶解,再加入 0.4374g 钨酸铵,采用超声 10min 完全溶解、搅拌后形成钒钨溶液,待变为墨绿色后用。

[0046] B、再将 4g 二氧化钛粉末加入到另一 250ml 大盛有 50ml 水的烧杯中,搅拌均匀后,再加入 10.737g50wt% 硝酸锰溶液、2.28g 硝酸铈和 3.03g 硝酸铁,采用超声 10min 完全溶解、搅拌。

[0047] C、将配好的钒钨溶液加入上述溶液,放在电热套上在 120℃温度下搅拌 2h 反应。

[0048] D、将搅拌好的样品放入设定在 120℃温度下的烘箱中烘干。

[0049] E、将干燥后的粉末研磨后,筛选出 20 ~ 40 目于 400℃煅烧 3h。

[0050] 用上述方法制备高效低温脱硝复合催化剂,该催化剂在实验室模拟烟气条件下, NH_3 为还原剂,NO 初始浓度为 1000ppm,混合气中平衡气为 N_2 , $\text{NH}_3/\text{NO}=1:1$,空速为 10000h^{-1} ,其活性在 150–370℃之间脱硝效率可以达到 80% 以上。

