



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110252387 A

(43)申请公布日 2019.09.20

(21)申请号 201910523584.3

(22)申请日 2019.06.17

(71)申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园1号

(72)发明人 刘涵子 由长福

(74)专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理

有限公司 11250

代理人 张建纲

(51)Int.Cl.

B01J 29/46(2006.01)

B01J 37/08(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

B01D 53/50(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种用于中高温脱硝的铁基催化剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种用于中高温烟气脱硝的催化剂及其制备方法和应用,包括活性金属成分和负载载体。活性金属成分包括铁以及镍和/或钨元素。负载载体包括流化床锅炉循环灰、天然沸石、分子筛。制备方法主要为液态离子交换法或浸渍法。制备完成的催化剂在500~900℃温度范围内具有较强催化脱硝活性,实验室内脱除氮氧化物效率为53-99%,无毒且氮气选择性强,可用于工业过程的中高温烟气中氮氧化物的排放控制。本发明具有脱硝效果好且制备便捷等优点。

1. 一种用于中高温脱硝的铁基催化剂,其特征在於,所述催化剂包括活性金属成分和负载体,所述活性金属成分包括铁元素以及镍元素和/或钨元素;所述负载体包括分子筛、天然沸石、流化床锅炉循环灰中的任一种或多种混合物。

2. 根据权利要求1所述的用于中高温脱硝的铁基催化剂,其特征在於,所述分子筛选用HZSM-5型分子筛。

3. 根据权利要求1所述的用于中高温脱硝的铁基催化剂,其特征在於,所述活性金属成分的质量百分比为0.1%~25%,且其中铁元素为40%~80%,镍元素为0~50%,钨元素为0~35%。

4. 一种如权利要求1所述的用于中高温脱硝的铁基催化剂的制备方法,其特征在於,所述方法包括:

称取适量含铁前驱体;

称取适量含镍前驱体和/或含钨前驱体;

将含铁前驱体以及含镍前驱体和/或含钨前驱体混合后加入适量去离子水,搅拌至完全溶解,得到前驱体溶液;

将负载体与前驱体溶液混合,加入适量去离子水,搅拌混匀,得到混合溶液;

将混合溶液过滤并脱水成为固态物质,得到如权利要求1所述的用于中高温脱硝的铁基催化剂。

5. 根据权利要求4所述的用于中高温脱硝的铁基催化剂的制备方法,其特征在於,所述方法还包括:

将所述用于中高温脱硝的铁基催化剂在200~1000℃煅烧活化1~12小时,得到活化铁基催化剂。

6. 根据权利要求4所述的用于中高温脱硝的铁基催化剂的制备方法,其特征在於,所述含铁前驱体选用硝酸铁、硫酸铁中的任一种或多种混合物;所述含镍前驱体选用硝酸镍、硫酸镍中的任一种或多种混合物;所述含钨前驱体选用偏钨酸铵。

7. 一种如权利要求1所述的用于中高温脱硝的铁基催化剂的应用,其特征在於:将如权利要求1所述的用于中高温脱硝的铁基催化剂应用于500℃~900℃的含NO_x烟气的脱硝反应中,并在所述脱硝反应中加入氨液或尿素溶液作为氮氧化物还原剂。

8. 根据权利要求7所述的一种用于中高温脱硝的铁基催化剂的应用,其特征在於:将所述用于中高温脱硝的铁基催化剂在200~1000℃煅烧活化1~12小时,得到活化铁基催化剂;将所述活化铁基催化剂应用于500℃~900℃的含NO_x烟气的脱硝反应中,并在所述脱硝反应中加入氨液或尿素溶液作为氮氧化物还原剂。

一种用于中高温脱硝的铁基催化剂及其制备方法和应用

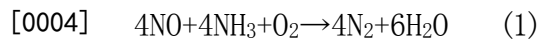
技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于中高温脱硝的铁基催化剂及其制备方法和应用,属于气体污染控制技术领域。

背景技术

[0002] 氮氧化物(NO、NO₂、N₂O、N₂O₄、N₂O₅等,统称NO_x)是一类污染环境、破坏人体健康的有害气体,主要来源于燃煤电厂、化工厂、钢铁厂等行业或燃煤/燃油锅炉。2012年开始实施的《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223-2011),规定即时起新建火力发电锅炉及燃气轮机组NO_x排放限值小于(6%基准含氧,下同)100mg/m³。而燃煤电厂超低排放更是要求NO_x排放量小于50mg/m³。

[0003] 选择性催化还原(Selective Catalytic Reduction,SCR)是目前世界各地应用最为广泛的烟气脱硝方法,即以NH₃为还原剂的条件下,在催化剂的表面吸收NO气体并生成一系列中间产物(如NH₂NO),最终以N₂和H₂O的形式脱除。这个过程中常采用V₂O₅-WO₃/TiO₂商业型催化剂,其具体反应方程式如下:



[0006] 该催化脱硝体系应用温度窗口窄(300~400℃),其中主要活性成分V₂O₅具有毒性,且存在易流失、废弃物处理困难等问题,还容易将烟气中的二氧化硫氧化成为三氧化硫后结合NH₃分子生成硫酸氢氨,造成下游烟道及受热面产生堵塞和腐蚀。

[0007] 目前已有的脱硝催化剂研究中主要集中在低温(100~450℃)温度区间。在中高温宽区域(500~900℃)内可应用催化剂种类极少。现有氨基选择性非催化还原(SNCR)烟气脱硝技术最佳反应温度主要为900~950℃,当工业装置负荷降低时,烟气温度随之降低,远离SNCR最佳反应温度,造成系统脱硝效率明显下降。因此,开发相应温度区间的催化剂具有重要的实际意义。

发明内容

[0008] 本发明旨在提供一种高温脱硝的铁基催化剂及其制备方法和应用,以用来开发能够有效地在500~850℃的宽温度范围内脱硝的催化剂。

[0009] 本发明通过以下技术方案实现:

[0010] 一种用于中高温脱硝的铁基催化剂,包括活性金属成分和负载体,所述活性金属成分包括铁元素以及镍元素和/或钨元素;所述负载体包括分子筛、天然沸石、流化床锅炉循环灰中的任一种或多种混合物。

[0011] 上述技术方案中,所述分子筛选用HZSM-5型分子筛。

[0012] 上述技术方案中,所述活性金属成分的质量百分比为0.1%~25%,且其中铁元素为40%~80%,镍元素为0~50%,钨元素为0~35%。

[0013] 一种如上所述的用于中高温脱硝的铁基催化剂的制备方法,所述方法包括:

- [0014] 称取适量含铁前驱体；
- [0015] 称取适量含镍前驱体和/或含钨前驱体；
- [0016] 将含铁前驱体以及含镍前驱体和/或含钨前驱体混合后加入适量去离子水，搅拌至完全溶解，得到前驱体溶液；
- [0017] 将负载体与前驱体溶液混合，加入适量去离子水，搅拌混匀，得到混合溶液；
- [0018] 将混合溶液过滤并脱水成为固态物质，得到如上所述的用于中高温脱硝的铁基催化剂。
- [0019] 上述技术方案中，所述方法还包括：
- [0020] 将所述用于中高温脱硝的铁基催化剂在200~1000℃煅烧活化1~12小时，得到活化铁基催化剂。
- [0021] 上述技术方案中，所述含铁前驱体选用硝酸铁、硫酸铁中的任一种或多种混合物；所述含镍前驱体选用硝酸镍、硫酸镍中的任一种或多种混合物；所述含钨前驱体选用偏钨酸铵。
- [0022] 一种如上所述的用于中高温脱硝的铁基催化剂的应用，将上述的用于中高温脱硝的铁基催化剂应用于500℃~900℃的含NO_x烟气的脱硝反应中，并在所述脱硝反应中加入氨液或尿素溶液作为氮氧化物还原剂。
- [0023] 上述技术方案中，将所述用于中高温脱硝的铁基催化剂在200~1000℃煅烧活化1~12小时，得到活化铁基催化剂；将所述活化铁基催化剂应用于500℃~900℃的含NO_x烟气的脱硝反应中，并在所述脱硝反应中加入氨液或尿素溶液作为氮氧化物还原剂。
- [0024] 本发明具有以下优点及有益效果：1) 催化剂在500-900℃的中高温区间具有较强催化活性，采用该催化剂可以有效拓展氨基选择性非催化脱硝的温度窗口，并达到大幅提高脱除氮氧化物效率的目的；2) 催化剂活性成分无毒性，且将氮氧化物转化为氮气的选择性强；3) 该催化剂可长期耐受1000℃高温处理，并同时保证其较高脱硝活性。
- [0025] 总之，本发明与现有中高温脱硝催化剂相比，具有脱硝温度区间宽、脱硝效率高、耐高温特性好、无毒性的优点，可用于工业过程的中高温烟气中氮氧化物的排放控制。

具体实施方式

- [0026] 下面对本发明的具体实施方式及工作过程作进一步的说明。
- [0027] 一种用于中高温脱硝的铁基催化剂，包括活性金属成分和负载体，活性金属成分包括铁元素以及镍元素和/或钨元素。负载体包括分子筛、天然沸石、流化床锅炉循环灰中的任一种或多种混合物。分子筛选用HZSM-5型分子筛，且选用硅铝比范围18~300的HZSM-5。因为该类型HZSM-5热稳定性高，能够提供充足的吸附性能和催化所需酸性位。
- [0028] 活性金属成分的质量百分比为0.1%~25%。活性金属中铁元素质量比为40%~80%，镍元素为0~50%，钨元素为0~35%。
- [0029] 上述铁基催化剂的制备方法包括：
- [0030] 称取适量含铁前驱体；含铁前驱体选用硝酸铁、硫酸铁中的任一种或多种混合物。
- [0031] 称取适量含镍前驱体和/或含钨前驱体；含镍前驱体选用硝酸镍、硫酸镍中的任一种或多种混合物；含钨前驱体选用偏钨酸铵。
- [0032] 将含铁前驱体以及含镍前驱体和/或含钨前驱体混合后加入适量去离子水，搅拌

至完全溶解,得到前驱体溶液。

[0033] 将负载体与前驱体溶液混合,加入适量去离子水,搅拌混匀,得到混合溶液。

[0034] 将混合溶液过滤并脱水成为固态物质,得到上述用于中高温脱硝的铁基催化剂。过滤可除去混合溶液中未进行离子交换的前驱体,防止引入杂质。重复几次该过程,则铁基催化剂的活性更佳。

[0035] 制备好的用于中高温脱硝的铁基催化剂在使用前,还可以预先在200~1000℃煅烧活化1~12小时,得到活化铁基催化剂。在催化剂耐受温度范围内,活化温度越高,催化剂活化所需的煅烧时间越短;反之,活化温度越低,煅烧时间越长。

[0036] 上述制备好的用于中高温脱硝的铁基催化剂,可以直接应用于500℃~900℃的含NO_x烟气的脱硝反应中,并在脱硝反应中加入氨液或尿素溶液作为氮氧化物还原剂。

[0037] 也可以在继续煅烧得到活化铁基催化剂后;将活化铁基催化剂应用于500℃~900℃的含NO_x烟气的脱硝反应中,并在脱硝反应中加入氨液或尿素溶液作为氮氧化物还原剂。

[0038] 实施例1

[0039] 将金属成分前驱体九水硝酸铁、六水硝酸镍、偏钨酸铵分别加入足量去离子水,室温下充分搅拌至完全溶解,混合得到前驱体溶液。选用HZSM-5分子筛作为负载体,加入足量去离子水,与适量前驱体溶液混合,在80℃下磁力搅拌5小时至充分完成离子交换,得到混合溶液。通过抽滤使混合液固液分离。为了更好的去除杂质,重复该溶解、过滤脱水过程两到三次,得到催化剂。催化剂中铁、镍、钨活性成分的质量百分比分别为10%、10%、5%,记为催化剂10Fe-Ni-W/ZSM-5。将催化剂置于烘干箱以110℃烘干12小时,破碎后置于马弗炉中,在空气气氛下以850℃煅烧活化4小时,将煅烧后催化剂研磨过筛得到40~60目粉状催化剂。

[0040] 实施例2

[0041] 制备过程如实施例1,铁、镍、钨活性成分的质量百分比分别为0.5%、0.5%、0.25%,得到0.5Fe-Ni-W/ZSM-5。

[0042] 实施例3

[0043] 制备过程如实施例1,前驱体采用九水硝酸铁和偏钨酸铵,铁、钨活性成分的质量百分比分别为10%和5%,得到Fe-W/ZSM-5。

[0044] 实施例4

[0045] 制备过程如实施例1,铁、镍、钨活性成分的质量百分比分别为3.3%、3.3%、1.7%,载体采用HZSM-5分子筛与循环流化床锅炉循环灰质量比1:2搭配的方式,得到Fe-W/循环灰CFA-ZSM-5。

[0046] 催化性能实验结果:

[0047] 通过实施例1~4得到铁基催化剂,分别与待处理气体反应。待处理气体中含有500ppm NH₃、500ppm NO、6vol% O₂,平衡气为氮气。反应气通过混合气预热混合,反应器控制为100~900℃,反应器出口烟气浓度通过红外分析仪(Protea)检测,标定误差低于±5%。

[0048] 实施例1-4在各个温度下脱硝效率如下表所示,各催化剂均表现出了较好的处理效果。

[0049]

实例	名称	500℃	600℃	700℃	750℃	800℃	850℃

实施例1	10Fe-Ni-W/ZSM-5	80.84	91.28	89.76	79.06	70.05	57.36
实施例2	0.5Fe-Ni-W/ZSM-5	97.54	99.66	95.19	91.32	80.33	68.23
实施例3	Fe-W/ZSM-5	95.12	88.98	74.29	64.96	57.71	53.07
实施例4	Fe-W/CFA-ZSM-5	76.09	89.11	86.43	83.55	70.74	62.08

[0050] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。