



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102245281 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 02

(21) 申请号 200980150116. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 11. 27

B01D 53/94 (2006. 01)

(30) 优先权数据

PA200801734 2008. 12. 08 DK

PA200900391 2009. 03. 20 DK

(56) 对比文件

EP 1582248 A1, 2005. 10. 05, 全文.

CN 1787869 A, 2006. 06. 14, 全文.

WO 2008094889 A1, 2008. 08. 07, 全文.

US 2008202107 A1, 2008. 08. 28, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/008466 2009. 11. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/066345 EN 2010. 06. 17

(73) 专利权人 赫多特普索化工设备公司

地址 丹麦灵比

审查员 王东升

(72) 发明人 J·R·托格森

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 李进 艾尼瓦尔

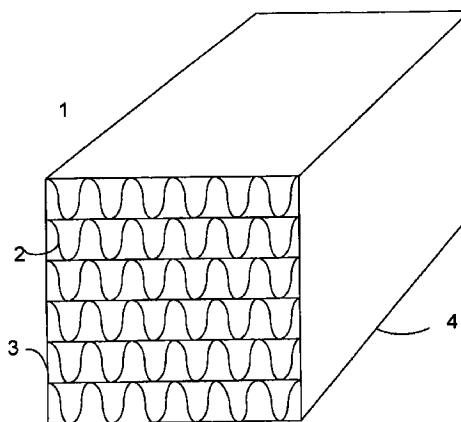
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

用于去除烟道气中的氮氧化物的方法和催化剂

(57) 摘要

本发明涉及一种通过注射还原剂和存在下还原氮氧化物,用于去除来自内燃机或燃气涡轮机的烟道气中的氮氧化物的方法和催化剂。所述催化剂为在波纹整体基材上的基于沸石的催化剂,所述基材的密度为 50-300g/l 并且孔隙率为至少 50%。所述整体基材为含有一层硅藻土或一层二氧化钛的高二氧化硅含量玻璃的纸或 E- 玻璃纤维的纸,并且所述催化剂为 Fe-β 沸石。



1. 一种通过注射还原剂和存在催化剂存在下还原氮氧化物用于去除燃烧烟道气中的氮氧化物的方法,所述催化剂为在波纹整体基材上的基于沸石的催化层,所述基材的密度为50g/l-300g/l,并且孔隙率为至少50%,

所述方法特征在于,

所述整体基材的孔隙率通过深度为50 μm-200 μm并且直径为1 μm-30 μm的孔形成,其中所述整体基材为E-玻璃纤维的纸,所述纸涂有一层硅藻土或涂有一层二氧化钛,并且其中所述催化层为Fe-β沸石,并且所述E-玻璃含有52-56%重量SiO<sub>2</sub>、12-16%重量Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、5-10%重量B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0-1.5%重量TiO<sub>2</sub>、0-5%重量MgO、16-25%重量CaO和0-2%重量K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O。

2. 权利要求1的方法,其中所述还原剂为液体,所述还原剂在烟道气中分解成为氨。

3. 权利要求1的方法,其中所述还原剂为氨、氨的水溶液或尿素的水溶液。

4. 权利要求1的方法,其中所述去除在高达400-620℃发生。

5. 权利要求1的方法,其中所述烟道气为通过烃的燃烧而形成。

6. 权利要求5的方法,其中所述燃烧在内燃机或燃气轮机中发生。

7. 根据权利要求1-6的方法用于从烟道气中去除氮氧化物的催化剂。

8. 权利要求7的催化剂,其中所述催化层以厚度为10-150 μm的层施用于所述整体基材上。

9. 权利要求7或8的催化剂,其中按如下方法将所述催化层施用于所述整体基材上:将所述基材在已研磨的沸石颗粒、粘合剂和消泡剂的含水浆料中浸渍,干燥及随后煅烧。

10. 权利要求9的催化剂,其中所述粘合剂为二氧化硅溶胶粘合剂,所述消泡剂为硅氧烷消泡剂,并且所述浆料中的颗粒的尺寸不大于50 μm。

11. 权利要求9的催化剂,其中所述催化剂在400-650℃煅烧。

12. 权利要求9的催化剂,其中所述催化剂在540-560℃煅烧。

13. 权利要求7的催化剂,其中所述催化剂的空隙为至少65%-85%。

14. 权利要求7的催化剂,其中所述催化剂的空隙为至少70%-80%。

## 用于去除烟道气中的氮氧化物的方法和催化剂

[0001] 本发明涉及从来自内燃机和燃气涡轮机的排气和烟道气中去除氮氧化物  $\text{NO}_x$ 。

[0002] 本发明具体涉及使用在整体基材上包含沸石的催化剂去除  $\text{NO}_x$  的催化方法。

[0003] 从内燃机排气中去除氮氧化物的方法为本领域已知的。

[0004] JP 2000/246111 公开了一种在多孔基材上的沸石催化剂。通过在氧化物载体上形成铝硅的凝胶制备基材。随后将凝胶干燥,烘焙,随后可施用沸石而不剥离。

[0005] US 专利 7, 431, 904 B2 公开了一种通过用氨还原来催化还原烟道气中的氮氧化物的方法。通过包含锐钛矿型二氧化钛和硅藻土的整体结构负载催化剂。催化剂包含一层 V、W、Mn、Nb、Mo、Ni、Fe 或 Cu 或 Pt 或 Pd 的氧化物或硫酸盐。这些化合物昂贵,并且预期所述催化剂在低于  $500^\circ\text{C}$  下操作,但是由于氨氧化活性,对于在高温下的操作,这些组分中没有一个是理想的。

[0006] 通过去除  $\text{NO}_x$  而纯化排气的另一种方法描述于欧洲专利 EP 0 667 181 B1。通过该方法,通过注射乙酸氨将氮氧化物催化还原。所述催化剂为含有铁的通过合成方法制备的沸石(丝光沸石)。所述催化剂还可包含 Pt、Rh 或 Pd,使得 CO 被氧化。可将沸石施用于整体催化剂载体上,所述催化剂载体为陶瓷或金属或转换为整体主体。与基于钒/二氧化钛的催化剂相比,已显示该催化剂仅在高达  $350^\circ\text{C}$  时具有改进的活性。

[0007] 在美国专利 4, 961, 917 中,描述了一种催化剂,该催化剂通过在气态流中的氨促进  $\text{NO}_x$  还原。该催化剂为二氧化硅/氧化铝比率为至少 10 并且具有在所有三维中互连的孔结构的沸石,并且包含铁或铜促进剂。然而,未提及在较大安装中所需要的载体、基质或基材。

[0008] 用于排气净化的催化剂公开于 US 2001/0048971 (JP 11171668 A2),其中在富铝红柱石基材上形成蜂窝状的沸石催化剂。在由基材和其上的层(如碱性水溶液)热处理的过程中形成催化层。该热处理持续长达 30 天,并且所形成的催化层通常为  $300\text{--}350\ \mu\text{m}$ 。

[0009] JP 10156181 还公开了一种用于排气纯化的催化剂。将由氧化物负载的活性催化 Pt、Rh、Ir 和 / 或 Pd 的薄层施用于多孔陶瓷材料(通常为堇青石)上。该陶瓷材料可被无机纤维增强,并且整个催化剂优选为蜂窝状。另外,得自钼族的金属昂贵。

[0010] 本发明的目标是提供一种用于在超过  $400^\circ\text{C}$  的温度从排气中有效去除  $\text{NO}_x$  的方法和催化剂,并且其中所述催化剂在快速加热或冷却的过程中显示改进的强度和催化活性。

[0011] 按照上述目标,本发明提供了一种通过注射还原剂和存在下还原氮氧化物,用于去除来自内燃机或燃气涡轮机的烟道气中的氮氧化物的方法和催化剂。所述催化剂为在波纹整体基材上的基于沸石的催化剂,所述基材的壁密度为至少  $50\text{g/l}$  但不大于  $300\text{g/l}$  并且孔隙率为至少 50%。所述整体基材为高二氧化硅含量玻璃的纸或 E- 玻璃纤维的纸。所述纸含有一层硅藻土或一层二氧化钛,并且所述催化剂为 Fe- $\beta$  沸石。

[0012] 该催化剂的优点在于在启动和停止内燃机或燃气涡轮机的过程中催化性沸石层不从整体基材剥离。同时,已显示该催化剂具有改进的催化活性。

[0013] 本发明提供了一种用于高转化  $\text{NO}_x$  和对冷热之间的温度的频繁改变抗性高的方法和催化剂。

[0014] 将催化材料施用于整体基材上,该整体基材具有平面或波纹板形式。该基材由 E- 玻璃纤维片材制成或由含有高硅含量并且含有一层 TiO<sub>2</sub> 或硅藻土的玻璃片材制成。

[0015] 所述高硅含量玻璃含有 94-95% 重量 SiO<sub>2</sub>、4-5% 重量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和一些 Na<sub>2</sub>O, 这些纤维的密度为 2000-2200g/l, 纤维直径为 8-10 μm。一个实例为市售可得的 SILEX 短纤维。

[0016] 所述 E- 玻璃含有 52-56% 重量 SiO<sub>2</sub>、12-16% 重量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、5-10% 重量 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0-1.5% 重量 TiO<sub>2</sub>、0-5% 重量 MgO、16-25% 重量 CaO、0-2% 重量 K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O 和 0-0.8% 重量 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0017] 选择基材的材料,使得基材的密度为至少 50g/l,但是不高于 300g/l 材料,并且基材壁的孔隙率为材料体积的至少 50%。

[0018] 整体基材的孔隙率通过多种孔而获得,孔的深度为 50 μm-200 μm,直径为 1 μm-30 μm。

[0019] 将催化材料以厚度为 10-150 μm 的层施用于基材上。所述催化剂为 Fe-β 沸石。

[0020] 通过将整体基材在沸石、粘合剂和消泡剂的细颗粒的含水浆料中浸渍来施用催化剂。所述颗粒的尺寸不大于 50 μm。所述粘合剂优选为二氧化硅溶胶粘合剂,所述消泡剂为硅氧烷消泡剂。

[0021] 将已涂布的基材干燥,随后在 400-650°C,优选 540-560°C,最优选 550°C 煅烧。

[0022] 催化剂元件包括多层波纹板,这些波纹板通过平板彼此分隔。催化剂元件可为盒子或圆筒形式。

[0023] 将一个或多个元件安装在来自内燃机或燃气涡轮机的烟道气导管中。在催化剂的上游注射还原剂,所述还原剂可为氨、氨或尿素的水溶液或其他流体,在催化剂的上游所述其他流体在热的烟道气中分解成为氨。

[0024] 催化剂元件的空隙为 65-85%,优选 70-80%,通常为 75%。

[0025] 当发动机或燃气轮机启动或停止并且烟道气温度快速升高或降低时,已证实本发明的催化剂能承受苛刻的条件。当将发动机加热时,温度将刚从 400°C 达到至少 620°C。

[0026] 图 1 为说明用于本发明方法的催化剂的横截面图的示意图。

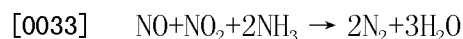
[0027] 图 2 为说明用于本发明方法的催化剂的壁的横截面图的示意图。

[0028] 图 3 图示根据本发明的方法在纯化过程中的 NO<sub>x</sub> 转化率和 NH<sub>3</sub> 下降。

[0029] 图 4 图示根据本发明的方法在纯化过程中的 NH<sub>3</sub> 下降。

[0030] 图 5 为说明本发明的催化剂的壁的更详细的横截面图的示意图。

[0031] 自燃内燃机使用过量空气运行,因此燃烧产生有毒的氮氧化物 NO<sub>x</sub>。通过在催化剂存在下,通过选择性催化还原,用还原剂(通常为氨)将 NO<sub>x</sub> 转化为游离的氮,可将 NO<sub>x</sub> 从烟道气中除去:



[0034] 最通常将其中沸石为活性物质的催化剂作为催化层在基材上施用。这种层对热影响敏感,因为它可能产生裂纹和剥离。当启动冷燃气轮机时,来自简单的循环峰化器单元燃气涡轮机的烟道气的温度通常可在几分钟内从室温上升到 400-620°C,因此热影响可能是严重的。

[0035] 本发明的一个具体的实施方案示于图 1 和图 2。图 1 说明盒子状的催化剂 1。该催化剂由波纹板 2 组成,该波纹板通过板 3 负载并彼此分隔,将各板安装在壳 4 中。催化剂

元件的典型尺寸为 466mm×466mm×322mm 或 466mm×466mm×560mm, 其中 322mm 和 560mm 为高度 (当气体在垂直方向流动时)。

[0036] 图 2 说明波纹板的一部分。整体基材 10 为由高硅含量玻璃纤维制成的纸。或者, 整体基材 10 为 E- 玻璃纤维整体纸。该纸涂有一层硅藻土或涂有一层二氧化钛。基材 10 具有低密度和高孔隙率。该基材板的厚度为 0.4mm。

[0037] 分隔板 (衬垫) 具有与波纹板相同的组成和厚度。

[0038] 将基于沸石的催化剂 11 以 10-150 μm 厚的层在基材 10 上施用。

[0039] 所述催化剂的结构更详细地示于图 5。被硅藻土或二氧化钛覆盖的基材 10 配置有基于沸石的催化剂的层 11。催化层渗透至孔 12 中。这些孔的深度为 50 μm-200 μm, 大多数孔深度为约 100 μm。孔的直径为 1 μm-30 μm, 其中 10 μm 的尺寸为典型的尺寸。

[0040] 本发明可特别用于从来自燃气涡轮机, 内燃机, 其中一些实例为柴油发动机、较大的柴油机驱动的轮船、两冲程发动机, 通常作为备用的柴油发动机电力发电机, 来自焚烧工厂的烟道气和含有高含量的氮氧化物并且具有快速温度变化的其他烟道气中去除 NO<sub>x</sub>。

## 实施例

[0041] 由催化性沸石 (Zeolyst CP-1724, 其为 Fe-β 沸石)、粘合剂 Levasil 200E/20% (二氧化硅溶胶粘合剂) 和硅氧烷消泡剂 AT-47 制备多种催化剂元件。

[0042] 将 8000g Levasil 200E/20%、10 000g Zeolyst CP-1724 和 80g SE-47 与 5 升直径为 3mm 的玻璃珠一起在 50 升吊桶中研磨 1 小时。所得到的颗粒的尺寸为 50 μm。加入 7 300g 去离子水, 得到含有 43% 重量固体颗粒的浆料。随后加入 8 500g 去离子水, 以得到 33% 重量固体浆料。

[0043] 整体基材为其上含有一层二氧化钛的 E- 玻璃纤维纸并且形成平面和波纹板形式, 厚度为 0.4mm, 密度为 200g/l, 孔隙率为 70%。

[0044] E- 玻璃含有 54.3% 重量 SiO<sub>2</sub>、15.2% 重量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、6.48% 重量 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.59% 重量 TiO<sub>2</sub>、0.67% 重量 MgO、21.91% 重量 CaO、0.3% 重量 K<sub>2</sub>O、0.5% 重量 Na<sub>2</sub>O。

[0045] 将整体基材在浆料中浸渍 10 秒, 这时基材被浆料完全覆盖。随后将基材举起, 将剩余的浆料滴下。同时将整体基材用空气吹。

[0046] 在整体基材浸渍期间, 检查浆料中的固体颗粒的含量并保持在 33%。

[0047] 干燥两天后, 将该整体基材在 60℃ 下煅烧 10 小时, 在 100℃ 下煅烧 2 小时, 在 550℃ 下煅烧 2 小时。所得到的催化层厚度为 60 μm。

[0048] 所得到的催化剂整体基材的空隙为 75%。

[0049] 最后, 将催化剂元件包封在钢盒中。

[0050] 测试如上所述制备的催化剂。将三种所制备的催化剂元件在含有 65ppm NO<sub>x</sub> 的烟道气流中在 550℃ 下测试。所得到的 NO<sub>x</sub> 转化率和相应的 NH<sub>3</sub> 下降在表 1 中给出。

[0051] 表 1

[0052]

| 元件 | NO <sub>x</sub> 转化率 | NH <sub>3</sub> 下降 |
|----|---------------------|--------------------|
| 1  | 98.0%               | 5ppm               |

|   |       |      |
|---|-------|------|
| 2 | 94.5% | 5ppm |
| 3 | 94.7% | 5ppm |

[0053] 在含有 30ppm  $\text{NO}_x$  的烟道气中进行第二个测试,并且将氨注射至该烟道气中。

[0054] 在 200°C, 300°C, 350°C, 400°C, 500°C 和 550°C 测定催化剂出口的  $\text{NO}_x$  和  $\text{NH}_3$  的含量,并确定  $\text{NO}_x$  转化率和  $\text{NH}_3$  下降。

[0055] 将第二个测试进行两次,将结果绘图并示于图 3,其中□表示在六种测试温度下的  $\text{NO}_x$  转化率,◆表示在六种测试温度下的  $\text{NH}_3$  下降。

[0056] 可以看到,得到 90-100% 转化率,并且在 350-550°C 之间转化率最高。

[0057] 另外,在 550°C 进行第三个测试。注射所需量的氨,以得到 25%, 70%, 95% 和 97% 转化率并测定相应的氨下降的量。

[0058] 结果示于图 4,由图 4 可见,仅在超过 90% 转化率下可检测到氨下降。在 92% 转化率氨下降为 2ppm,而在 95% 转化率氨下降高达 10ppm,这是优异的结果。在这些氨下降下,已知的技术仅提供约 50% 的转化率。

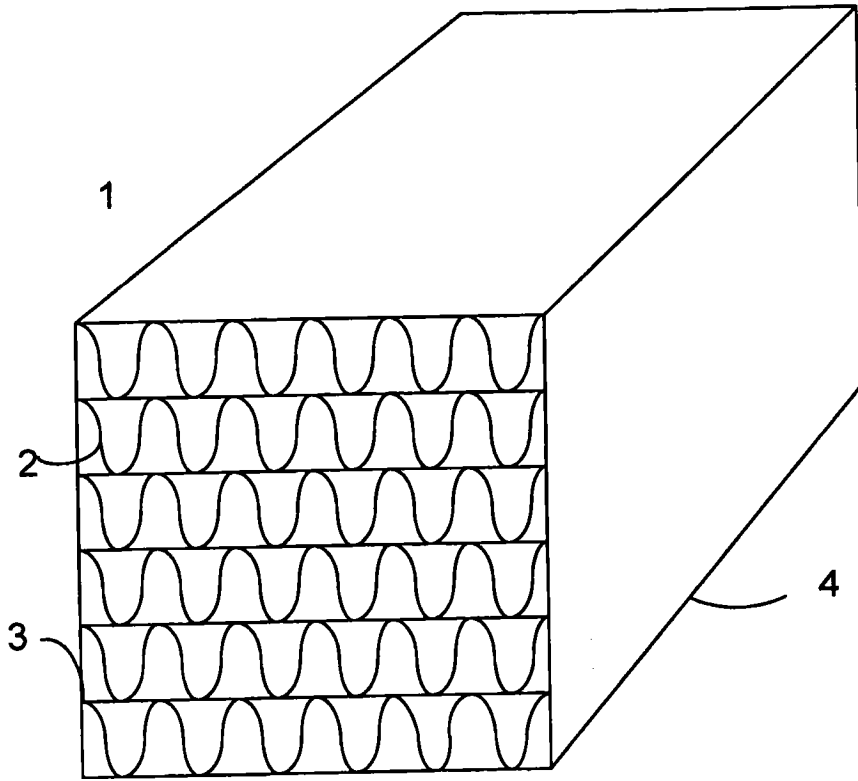


图 1

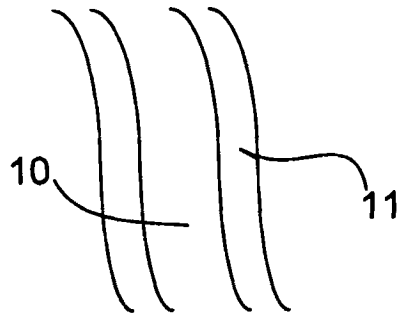


图 2

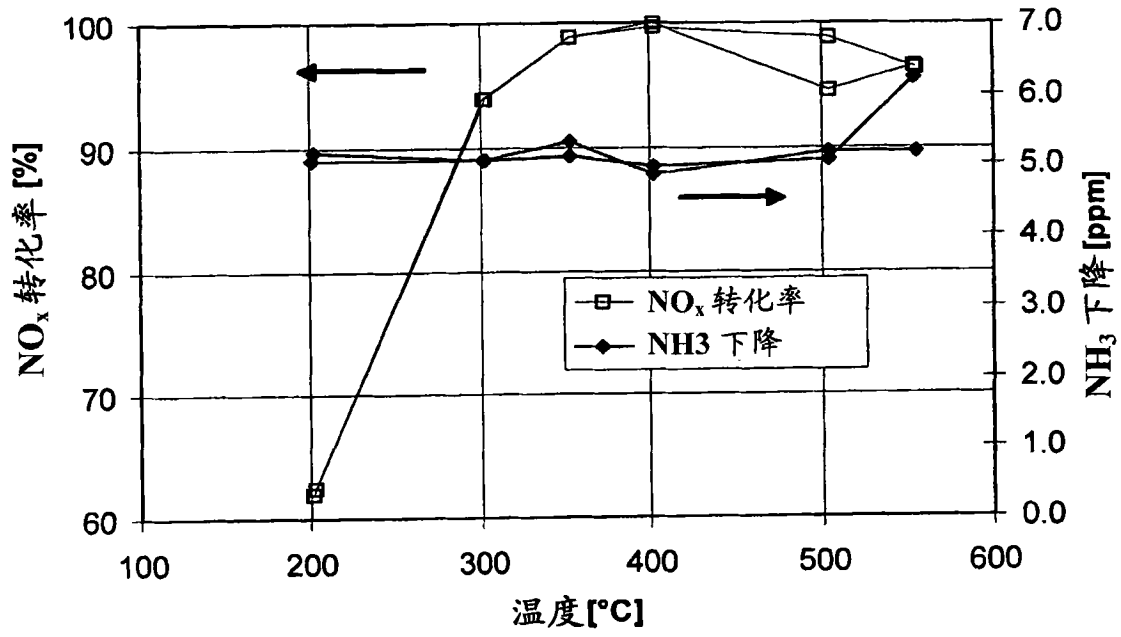


图 3

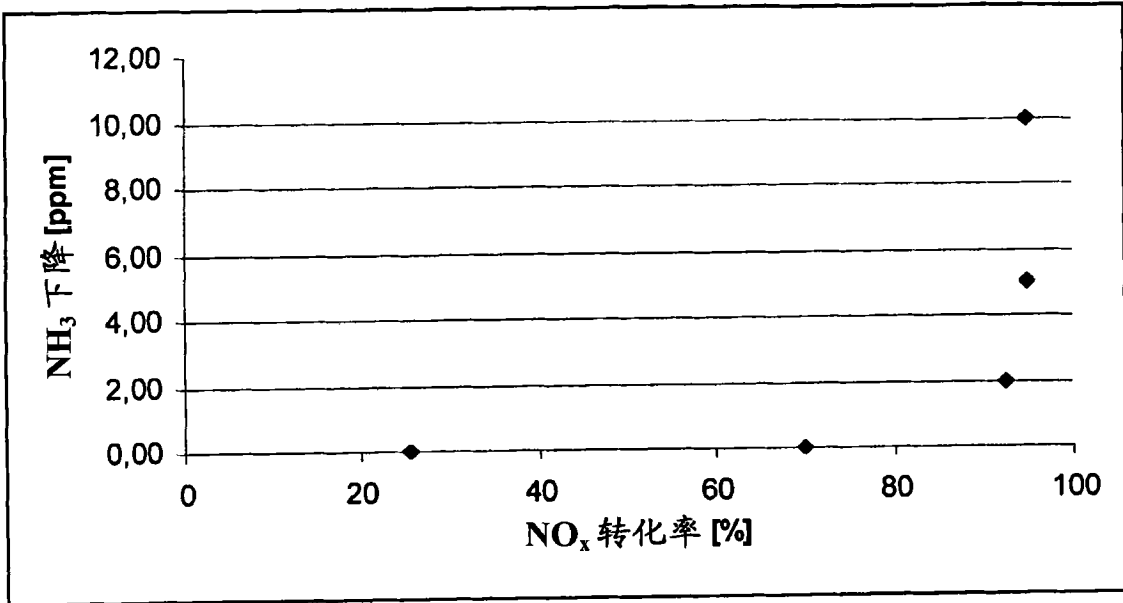


图 4



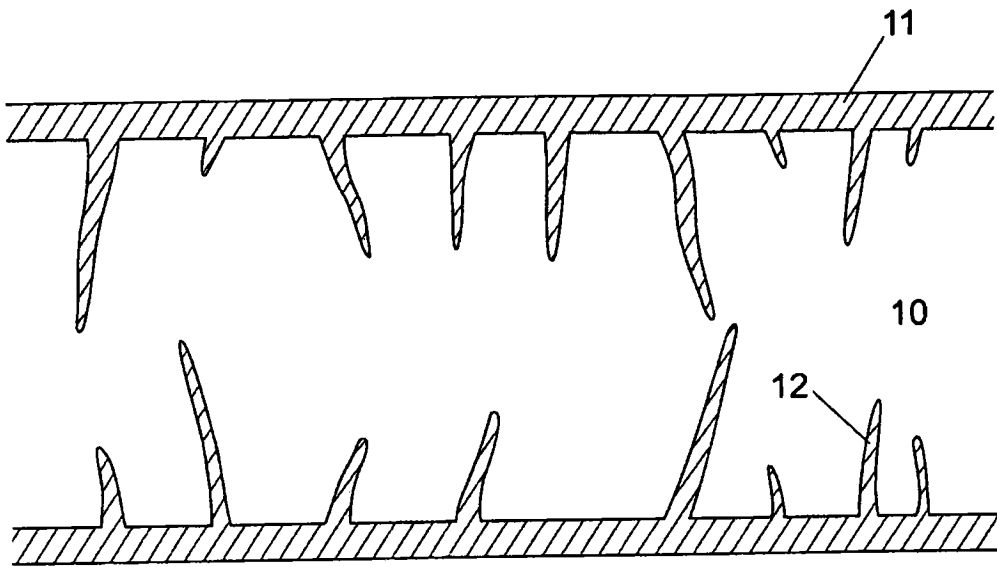


图 5