



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108283935 A

(43)申请公布日 2018.07.17

(21)申请号 201710011813.4

(22)申请日 2017.01.09

(71)申请人 青州日新特种材料有限公司

地址 262500 山东省潍坊市青州市尧王山
西路1858号西园小区

(72)发明人 张秀贤

(51) Int. Cl.

B01J 31/06(2006.01)

B01J 31/26(2006.01)

B01J 31/28(2006.01)

B01J 31/34(2006.01)

B01J 37/04(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

B01D 53/56(2006.01)

B01D 53/90(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

一种NO_x脱除催化剂及其制备方法

(57)摘要

一种NO_x脱除催化剂及其制备方法,所述催化剂含有炭与树脂的混合成型物和第一助剂组分以及第二助剂组分,以催化剂为基准,所述催化剂中炭与树脂的混合成型物的含量为55-100重量%,以氧化物计的第一助剂组分的含量为0-45重量%,以氧化物计的第二助剂组分的含量为0-30重量%,其中,以所述炭与树脂的混合成型物为基准,所述的混合成型物中树脂的含量为2-30重量%,炭的含量为70-98重量%。与现有技术相比,本发明提供的催化剂脱烟气中NO_x的性能优异、制备方法简单、成品率高,在实际使用中具有很好的操作和使用性能。

1. 一种NO_x脱除催化剂,该催化剂含有炭与树脂的混合成型物和第一助剂组分以及第二助剂组分,以催化剂为基准,所述催化剂中炭与树脂的混合成型物的含量为55-100重量%,以氧化物计的第一助剂组分的含量为0-45重量%,以氧化物计的第二助剂组分的含量为0-30重量%,其中,以所述炭与树脂的混合成型物为基准,所述的混合成型物中树脂的含量为2-30重量%,炭的含量为70-98重量%。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,所述第一助剂组分为过渡金属;优选的过渡金属选自元素周期表IB族、IIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIB、VIII族、镧系元素以及稀土元素中的一种或几种;进一步优选IB族中的铜、银、IIB族中的锌、IVB族中的钛、锆、VB族中的钒、VIB族中的钼、钨、VIIB族中的锰和铼、VIII族中的铁、钴、镍、铂、钯、铱、钇、钆,以及稀土中的镧、铈、钕、镨;镧系的钪、铀中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,所述第二助剂组分选自第IA、第IIA、第IIIA、第IVA、第V族的金属或非金属组分中的一种或几种;优选第IA族的锂、钠、钾、铯、第IIA族的镁、钙、锶、钡、第IIIA族的铝、镓、铟和硼、第IVA族的硅、锗、锡、铅、第VA族的磷、砷和铋中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,以催化剂为基准,所述催化剂中炭与树脂的混合成型物的含量为65-99.4重量%,以氧化物计的第一助剂组分的含量为0.1-30重量%,以氧化物计的第二助剂组分的含量为0.5-25重量%。

5. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,所述树脂选自酚醛树脂、脲醛树脂胶、聚酰亚胺、改性聚苯醚、聚苯硫醚,PEEK、耐高温有机硅树脂。

6. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,所述炭选自炭黑,焦炭,石油焦,活性炭中的一种或几种。

7. 根据权利要求1或6所述的催化剂,其特征在于,所述炭为选自炭黑,焦炭,石油焦,活性炭中的至少两种的混合物。

8. 根据权利要求7所述的催化剂,其特征在于,所述炭为选自炭黑,焦炭,石油焦,活性炭中的一种或几种的粉体颗粒物,所述粉体颗粒物的粒径分布为大于0微米至小于等于0.2mm。

9. 一种脱NO_x催化剂的制备方法,包括制备炭与树脂的混合成型物并在该混合成型物上负载第一助剂组分以及第二助剂组分,以所述催化剂为基准,各组分的用量使得最终的所述催化剂中炭与树脂的混合成型物的含量为55-100重量%,以氧化物计的第一助剂组分的含量为0-45重量%,以氧化物计的第二助剂组分的含量为0-30重量%,其中,所述炭与树脂的混合成型物的制备方法包括将炭与树脂混合、成型,以所述炭与树脂的混合成型物为基准,各组分的用量使得最终炭与树脂的混合成型物中树脂的含量为2-30重量%,炭的含量为70-98重量%。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述第一助剂组分为过渡金属;优选的过渡金属选自元素周期表IB族、IIB族、IIIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIB和VIII族、镧系元素以及稀土元素中的一种或几种;进一步优选IB族中的铜、银、IIB族中的锌、IVB族中的钛、锆、VB族中的钒、VIB族中的钼、钨、VIIB族中的锰、铼、VIII族中的铁、钴、镍、铂、钯、铱、钇、钆以及稀土中的镧、铈、钕、镨;镧系元素中的钪、铀中的一种或几种。

11. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述第二助剂组分选自第IA、第IIA、第

IIIA、第IVA、第V族的金属或非金属组分中的一种或几种；优选第IA族的锂、钠、钾、铯、第IIA族的镁、钙、锶、钡、第IIIA族的铝、镓、铟和硼、第IVA族的硅、锗、锡、铅、第VA族的磷、锑和铋中的一种或几种。

12. 根据权利要求9所述的方法，其特征在于，以所述催化剂为基准，各组分的用量使得最终的所述催化剂中炭与树脂的混合成型物的含量为65-99.4重量%，以氧化物计的第一助剂组分的含量为0.1-30重量%，以氧化物计的第二助剂组分的含量为0.5-25重量%。

13. 根据权利要求9所述的方法，其特征在于，所述树脂选自酚醛树脂、脲醛树脂胶、聚酰亚胺、改性聚苯醚、聚苯硫醚，PEEK、耐高温有机硅树脂。

14. 根据权利要求9所述的方法，其特征在于，所述炭选自炭黑，焦炭，石油焦，活性炭中的一种或几种。

15. 根据权利要求9或14所述的方法，其特征在于，所述炭为选自炭黑，焦炭，石油焦，活性炭中的至少两种的混合物。

16. 根据权利要求15所述的方法，其特征在于，所述炭为选自炭黑，焦炭，石油焦，活性炭中的一种或几种的粉体颗粒物，所述粉体颗粒物的粒径分布为大于0微米至小于等于0.2mm。

17. 根据权利要求9所述的方法，其特征在于，所述炭采用包括以下步骤的方法制备：

(1) 将至少一种固体的炭前驱物与至少一种液体的炭前驱物混合，所述固体的炭前驱物与液体的炭前驱物的用量及混合使得所述固体的炭前驱物与液体的炭前驱物为一种团状混合物；

(2) 将步骤(1)得到的所述团状混合物在无氧条件下，于700-950℃活化1-8小时；

(3) 将步骤(2)活化后的产物粉碎、过筛，得到粒径分布为大于0微米至小于等于0.2mm的粉体。

18. 根据权利要求17所述的方法，其特征在于，所述固体的炭前驱物选自富含碳的有机物；优选煤、木材、果壳、椰壳、核桃壳、杏壳、枣壳、竹子中的一种或几种；所述液体的炭前驱物选自富含碳有机物的流体；优选渣油、沥青与煤焦油的调和油，淀粉与水调和的浆液、糖浆中的一种或几种。

一种NO_x脱除催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有NO_x脱除功能的催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 大气中硫氧化物SO_x (95%以上为SO₂)、氮氧化物NO_x (90%以上为NO) 的污染问题日益严重。工业烟气是SO_x和NO_x的主要来源,这些有害气体对生态环境以及人体健康造成严重的破坏。

[0003] 目前世界上对SO_x的排放控制技术已经较为成熟。对NO_x的排放控制,虽然国内外已经进行了一系列的研究,但成效仍不近人意。其中,常见的方法包括:SCR (Selective Catalytic Reduction) 法或选择性非催化还原SNCR (Selective Non-Catalytic Reduction) 法。例如:

[0004] US6521559公开了一种柱状粘土催化剂,适用于利用NH₃还原NO的选择性催化还原技术(SCR)。这种催化剂的特点主要在粘土层中间引入金属氧化物如V₂O₅, CuO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃-Cr₂O₃, Nb₂O₅等,利用金属氧化物的催化还原性质对NO进行催化还原。该材料的NO_x脱除率达到95%以上。

[0005] US5451387报道了一种Fe-ZSM-5催化剂,适用SCR技术,该材料的NO_x脱除率可达98%。

[0006] US6165934报道了一种能从烟气中吸附脱除NO_x的材料,该材料载体为TiO₂、SiO₂、Al₂O₃等,活性组分包括碱金属、铜、贵金属等,该材料的NO_x脱除率达到70%。

[0007] 对于此类反应而言,由于有氨气的介入,不可避免的会出现氨气的消耗和泄漏,由于氨气本身也含有氮原子,也有发生二次污染的可能性。

[0008] 此外,以CO为还原剂转化NO_x为N₂是现有脱硝技术的另一选择。例如:

[0009] CN201210273896.1公开了一种降低FCC再生过程中NO_x排放的方法,该方法以粉煤灰为原料制备粉煤灰基催化剂,以再生过程中产生的CO为还原剂。

[0010] CN201210463016.7公开了一种由载体活性炭、Nd₂O₃和选择性的CoO助剂组分组成的同时脱硫脱硝催化剂,其中的还原组分为烟气中所含的CO。

[0011] CN201210462982.7公开了一种由载体活性炭、Pr₆O₁₁和选择性的NiO或CoO助剂组分组成的同时脱硫脱硝催化剂,其中的还原组分为烟气中所含的CO。

[0012] CN201210581091.3公开了一种由载体活性炭、Y₂O₃和选择性的NiO或CoO助剂组分组成的同时脱硫脱硝催化剂,其中的还原组分为烟气中所含的CO。

[0013] CN200910075611.1公开了一种利用微波辐射下的活性炭对锅炉烟气同时脱硫脱硝的方法,该方法以活性炭中加入CuCl为催化剂。其技术方案是:将除尘后烟气引入活性炭床,将活性炭在微波加热400-600℃条件下进行脱硫脱硝。

[0014] CN201110451134.1公开了一种微波催化脱硝方法,所述方法包括在微波催化反应器装置的反应管中填充催化剂形成微波催化反应床,被处理的气体在通过微波催化反应床时发生气-固反应进行脱硝处理;所述催化剂为活性炭与Cu-ZSM-5的混合的复合型催化剂。

反应床层工作时的温度为150-650℃,优选为380-600℃。

发明内容

[0015] 本发明要解决的技术问题是提供一种具有脱NO_x(氮氧化物)功能的催化剂及其制备方法。

[0016] 本发明提供一种脱NO_x催化剂,该催化剂含有炭与树脂的混合成型物和第一助剂组分以及第二助剂组分,以催化剂为基准,所述催化剂中炭与树脂的混合成型物的含量为55-100重量%,以氧化物计的第一助剂组分的含量为0-45重量%,以氧化物计的第二助剂组分的含量为0-15重量%,其中,以所述炭与树脂的混合成型物为基准,所述的混合成型物中树脂的含量为2-30重量%,炭的含量为70-98重量%。

[0017] 本发明还提供一种脱NO_x催化剂的制备方法,包括制备炭与树脂的混合成型物并在该炭与树脂的混合成型物上负载第一助剂组分以及第二助剂组分,以所述催化剂为基准,各组分的用量使得最终的所述催化剂中炭与树脂的混合成型物的含量为55-100重量%,以氧化物计的第一助剂组分的含量为0-45重量%,以氧化物计的第二助剂组分的含量为0-30重量%,其中,所述炭与树脂的混合成型物的制备方法包括将炭与树脂混合、成型,以所述炭与树脂的混合成型物为基准,各组分的用量使得最终炭与树脂的混合成型物中树脂的含量为2-30重量%,炭的含量为70-98重量%。

[0018] 本发明提供催化剂适合用于烟道气脱NO_x过程。特别适合用于烟气中还原性气体含量低或不含还原性气体(例如,所述含NO_x的烟气组成满足 $K = C_{CO} / C_{NO} < 1$ 的烟气。这里, $K = C_{CO} / C_{NO}$, C_{CO} 为所述烟气中一氧化碳的体积浓度, C_{NO} 为所述烟气中一氧化氮的体积浓度)的烟气脱NO_x过程。

[0019] 与常规活性炭制备催化剂相比,在保持高活性的前提下,本发明提供催化剂的优点包括:

[0020] (1) 制备催化剂的炭来源广泛,例如,可以是炭黑、焦炭、石油焦或活性炭中的一种或几种。特别是本发明提供的制炭方法,可将制备本发明提供催化剂所需的炭的原料源拓展为包括:选自固体的富含碳的有机物;优选煤、木材、果壳、椰壳、核桃壳、杏壳、枣壳、竹子等,以及选自液体(具有流动性)的富含碳有机物,例如渣油、沥青与煤焦油的调和油,淀粉与水调和的浆液、糖浆等。

[0021] (2) 催化剂制备方法简单,成品率高,催化剂粒径均匀易控制,在实际使用中具有更好的操作和使用性能。

具体实施方式

[0022] 本发明中,所述第一助剂组分为过渡金属;优选的过渡金属选自元素周期表IB族、IIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIB族、VIII族、镧系元素以及稀土元素中的一种或几种;进一步优选IB族中的铜、银、IIB族中的锌、IVB族中的钛、锆、VB族中的钒、VIB族中的钼、钨、VIIB族中的锰和铼、VIII族中的铁、钴、镍、铂、钯、铱、钇,以及稀土中的镧、铈、钕、钐;镧系的钐、铈中的一种或几种。

[0023] 所述第二助剂组分选自第IA族、第IIA族、第IIIA族、第IVA族、第V族的金属或非金属组分中的一种或几种;优选第IA族的锂、钠、钾、铯、第IIA族的镁、钙、锶、钡、第IIIA族的铝、镓、铟

和硼、第IVA族的硅、锗、锡、铅、第VA族的磷、锑和铋中的一种或几种。

[0024] 优选地,以催化剂为基准,所述催化剂中炭与树脂的混合成型物的含量为65-99.4重量%,以氧化物计的第一助剂组分的含量为0.1-30重量%,以氧化物计的第二助剂组分的含量为0.5-25重量%。所述第一助剂组分和所述第二助剂组分计量中,所述氧化物(除特别说明外)指它们的最高价氧化物。例如,选自第VIB族的钼的氧化物是指 MoO_3 。

[0025] 优选地,所述树脂选自酚醛树脂、脲醛树脂胶、聚酰亚胺、改性聚苯醚、聚苯硫醚、PEEK、耐高温有机硅树脂。

[0026] 优选地,所述炭选自炭黑,焦炭,石油焦,活性炭中的一种或几种。

[0027] 本发明中,所述炭黑根据来源以及制备方法的不同性状会元素不同,通常为黑色粉末状或块状、颗粒状、蜂窝状。例如,由煤、天然气、重油、燃料油等在空气不足的条件下经不完全燃烧或受热分解得到炭黑为轻、松而极细的黑色粉末。所述焦炭是指烟煤在隔绝空气的条件下,加热到950-1050 $^{\circ}\text{C}$,经过干燥、热解、熔融、粘结、固化、收缩等阶段最终制成焦炭。所述石油焦是指原油经蒸馏将轻重质油分离后,重质油再经热裂的过程,转化而成的产品。从外观上看,焦炭为形状不规则,大小不一的黑色块状(或颗粒),有金属光泽,焦炭的颗粒具多孔隙结构。所述活性炭是指富含碳的有机材料,如煤、木材、果壳、椰壳、核桃壳、杏壳、枣壳等,在活化炉中,在高温和一定压力下通过热解作用转化而成。它们可以是市售的商品,也可以采用任意的现有方法制备得到。

[0028] 优选地,所述炭为选自炭黑,焦炭,石油焦,活性炭中的一种或几种的粉体颗粒物,所述粉体颗粒物的粒径分布为大于0微米至小于等于0.2mm。

[0029] 本发明中,所述的粉体颗粒物的粒径小于等于0.2mm是指粉体颗粒物中粒径大于0.2mm的颗粒物含量为1重量%以下。

[0030] 在一个具体实施方式中,所述炭为选自炭黑,焦炭,石油焦,活性炭中的至少两种的混合物。

[0031] 发明人发现,采用包括以下步骤的方法制备活性炭,不仅原料来源广泛,采用该该活性炭制备的催化剂还具有很好的脱 NO_x 性能。所述方法包括:

[0032] (1) 将至少一种固体的炭前驱物与至少一种液体的炭前驱物混合,所述固体的炭前驱物与液体的炭前驱物的用量及混合使得所述固体的炭前驱物与液体的炭前驱物为一种团状混合物;

[0033] (2) 将步骤(1)得到的所述团状混合物在无氧条件下,于700-950 $^{\circ}\text{C}$ 活化1-8小时;

[0034] (3) 将步骤(2)活化后的产物粉碎、过筛,得到粒径分布为大于0微米至小于等于0.2mm的粉体。

[0035] 其中,所述固体的炭的前驱物选自富含碳的有机物;优选煤、木材、果壳、椰壳、核桃壳、杏壳、枣壳、竹子中的一种或几种;所述液体的炭的前驱物选自富含碳有机物;所述液体的炭的前驱物的例子如沥青与煤焦油的调和油、淀粉与水调和的浆液、糖浆中的一种或几种。其中,当所述液体的炭的前驱物选自富含碳有机物为沥青与煤焦油的调和油、淀粉与水调和的浆液、糖浆中的一种或几种时,以满足所述液体的炭的前驱物与固体的炭的前驱物混合为一种团状混合物为前提,本领域技术人员可根据具体的实际需要调整和确定沥青与煤焦油、淀粉与水的混合比例,对此本发明不作限制。

[0036] 本发明中,所述无氧条件是指在所述高温活化过程中隔绝氧气或含氧气体进入系

统,以避免因燃烧等而引起的炭的流失。在足以避免因燃烧等而引起的炭流失的前提下,本发明对实现这一过程的具体方式没有限制。例如,将待炭化物料装填入炭化炉后加热炭化的方法。

[0037] 按照本发明提供的所述催化剂,视不同要求可以是各种易于操作的成型物,例如微球、球形、片剂或条形等。

[0038] 所述成型方法常规方法,例如,可以是但不限于如下的贯常方法:压片成型、挤条成型、滚球成型、喷雾成型(制备微球成型物)等方法。为了使成型顺利进行,视不同成型方法的需要,在成型过程中允许在待成型的混合物料中引入各种必要的添加组分。以挤条成型为例,在挤条成型时,在所述炭与的混合物料中需要进入水。水的用量以满足挤出成型的需要为前提,在实际操作中可通过具体的条件实验确定,这里不赘述。

[0039] 视需要,在成型之前包括将所述炭破碎成可满足成型要求的粉体的步骤。例如,椰壳活性炭、焦炭等在使用前需要经机械破碎成粉体。所述破碎方法为所有可以使用的方法,包括但不限于采用压碎法、劈碎法、折断法、磨剥法以及冲击法等中的一种或几种方法进行破碎。

[0040] 按照本发明提供的方法,在所述成型过程中包括对成型物的干燥步骤。所述干燥可以是风干,即所述炭与水硬性无机胶凝材料的混合成型物室温下自然放置干燥的方法;可以是直接加热烘干的方法干燥;或者是先将成型物在室温环境下放置风干,之后再加热干燥。

[0041] 在足以将所述第一助剂组分负载于所述炭与树脂的混合成型物的前提下,本发明对所述第一助剂组分的引入方法没有限制,优选的方法为浸渍法。所述浸渍方法为常规方法,包括配制含所述第一助剂组分化合物的溶液,用该溶液浸渍所述成型物,之后进行干燥、焙烧的方法。

[0042] 所述含所述第一助剂组分化合物选自前述过渡金属的可溶性化合物,例如前述的过渡金属的水溶性盐。它们可以是市售的商品,也可以采用任意已知的方法合成得到。

[0043] 当所述催化剂中含有第二助剂组分时,在足以将所述第二助剂组分引入所述催化剂的前提下,本发明对所述第二助剂组分的引入方法没有限制。例如,可以在制备炭与水硬性无机胶凝材料的混合成型物的过程中同时将含所述第二助剂组分的化合物引入;也可以采用浸渍的方法引入,包括配制含所述第二助剂组分化合物的溶液,之后用该溶液浸渍所述成型物,之后进行干燥并焙烧的方法。

[0044] 本发明中,所述干燥以脱除催化剂制备过程中引入的溶剂,例如水为目的,在足以实现这一目的的前提下,本发明对所述干燥的具体操作条件没有限制。可以采用现有技术中任意的干燥方法进行干燥。例如,加热烘干的方法,真空干燥的方法以及自然风干的方法。

[0045] 所述干燥条件为常规干燥条件。以在烘箱中的加热干燥为例,所述干燥条件包括:干燥温度为80-300℃,优选100-200℃,干燥时间为1-8小时,优选为2-6小时。

[0046] 本发明中,在负载所述负载第一助剂组分或者第二助剂组分的步骤中的焙烧,以使含所述第一助剂组分或者第二助剂组分的化合物至少部分分解为其氧化物且炭与树脂的混合成型物中炭不烧失为目的,在此前提下,可以采用任意的现有焙烧技术进行所述的焙烧。例如,在氮气、氩气或者二氧化碳等的保护下进行的焙烧,所述的焙烧条件为常规焙烧条件。以在马富炉中进行的焙烧为例,所述焙烧条件包括:焙烧温度为300-500℃,优选

330-450℃,焙烧时间为1-8小时,优选为2-6小时。

[0047] 下面的实施例将对本发明作进一步说明,但并不因此而限制本发明。

[0048] 以下实施例中使用的炭为:

[0049] 炭黑粉:N121,江西黑猫炭黑股份有限公司(灰分含量0.5重量%),粒径<0.18mm,粒径分布采用激光散射法测定(下同)。

[0050] 椰壳活性炭:木林森椰壳活性炭(灰分含量4.4%),来自木林森炭业集团,要求灰分小于5%,含水量小于10%。经粉碎机粉碎为粉体,其中,粒径>0.18mm的颗粒含量小于1重量%。

[0051] 竹炭:L101竹炭颗粒,衢州竹韵炭业有限公司(灰分含量4重量%),要求理化指标符合GBT 26913-2011一级品标准,经粉碎机粉碎为粉体,其中,粒径>0.18mm的颗粒含量小于1重量%。

[0052] 煤基活性炭:无烟煤柱状破碎活性炭(灰分含量8.5重量%),碘值大于1000mg/g,亚甲兰大于200mg/g,山西华青集团,经粉碎机粉碎为粉体,其中,粒径>0.18mm的颗粒含量小于1重量%。

[0053] 自制炭:由固体的炭前驱物与至少一种液体的炭前驱物混合制备炭。

[0054] 固体的炭前驱物:

[0055] 椰壳粉90kg,松木炭粉30kg,经研磨过20目筛,得到一种固体的炭前驱物的混合物。

[0056] 液体的炭前驱物:

[0057] 淀粉:水=1:35,用冷水先溶解,后加60℃温水调匀备用;

[0058] 沥青(软化点75~90℃,灰分1.0~1.5%)加入焦油储罐,用齿轮泵将焦油(比重1.18~1.20,沥青含量50~60%以上,水分小于3%,馏程95~360℃)打入储罐,其中沥青:焦油=2:3,加热下搅拌至沥青完全溶解,保持温度50~60℃备用。

[0059] 取前述固体的炭前驱物的混合物120kg,加前述沥青与焦油的混合液50kg,前述淀粉与水的混合液10.0kg,搅拌均匀,反复捏合2~3成团状。将该团状物在隔绝空气条件下加热至750℃活化36小时。活化产物经粉碎机粉碎为粉体,其中,粒径>0.18mm的颗粒含量小于1重量%。该粉体灰份为11.3重量%。

[0060] 实施例中使用的树脂为:

[0061] 树脂-1:聚酰亚胺树脂液,沁阳市天益化工有限公司生产(可用丙酮稀释到合适的浓度)。

[0062] 树脂-2:2152液体酚醛树脂(水溶性200-280%),济宁华凯树脂有限公司。

[0063] 树脂-3:SH-9601甲基苯基聚硅氧树脂(可用异丙醇或醋酸丁酯溶解),湖北新四海化工有限公司。

[0064] 实施例中评价催化剂性能用烟气:其中NO_x:3100mg/m³,水蒸气含量为3.8V%,氧气含量19.5v%,一氧化碳和氨含量为零,其余为氮气。

[0065] 除特别说明外,实施例中使用的其他试剂为化学纯试剂。

[0066] 第一助剂组分或者第二助剂组分的含量采用X射线荧光光谱分析法测定。

[0067] 气体中NO_x的测定方法,根据HJ 479-2009,采用盐酸萘乙二胺分光光度法测定气体中的氮氧化物(一氧化氮和二氧化氮)。

[0068] 实施例1

[0069] 分别称取椰壳活性炭粉体140克,含有50克树脂-1的丙酮溶液170ml,将它们混合后采用挤条机挤出成型,挤条用孔板为圆柱形孔板,圆柱形孔板的孔径为3mm。圆柱形条置于烘箱于120℃干燥4小时,得到炭与树脂的混合成型物,Z1的树脂含量为26.3重量%。椰壳活性炭含量73.7重量%(混合成型物中炭和树脂含量根据投料量计算得到,下同)。

[0070] 取100克Z1为催化剂C1。

[0071] 对比例1

[0072] 将椰壳活性炭破碎并筛分,取其中8-30目的颗粒为催化剂BC1。

[0073] 实施例2

[0074] 分别称取炭黑粉体126克,含有75克树脂-2的水溶液100ml,其他采用与实施例1相同方法制备炭与树脂的混合成型物Z2,Z2的炭黑粉含量62.7重量%,树脂含量37.3重量%。

[0075] 取100克Z2为催化剂C2。

[0076] 实施例3

[0077] 分别称取炭黑粉体90g和椰壳活性炭粉体40克,45克树脂-3的甲苯溶液115ml),将它们混合后采用挤条机挤出成型,其他采用与实施例1相同方法制备炭与树脂的混合成型物Z3,Z3的炭黑分含量51.4重量%,椰壳活性炭含量22.9重量%,树脂含量25.7重量%。

[0078] 取100克Z3为催化剂C3。

[0079] 实施例4

[0080] 分别称取132克自制炭,50克树脂-2的水溶液180毫升,将它们混合,其他采用实施例1的方法制备炭与树脂的混合成型物Z4,Z4的自制炭含量72.5重量%,树脂含量27.5重量%。

[0081] 取100克Z4为催化剂C4。

[0082] 对比例2

[0083] 取炭黑粉200克,用小型压片机进行压片,压片后打碎,并筛分,取其中8-30目的颗粒为催化剂BC2

[0084] 对比例3

[0085] 取煤基活性炭,破碎并筛分,取其中8-30目的颗粒为催化剂BC3。

[0086] 本发明提供催化剂及参比催化剂的使用性能评价。

[0087] 评价在100毫升固定床反应装置上进行。催化剂用量60毫升。

[0088] 在通氮气下升温至反应温度,在所述反应温度下稳定2小时,之后引入烟气,反应2小时后取样分析。具体反应温度280℃、烟气空速1200h⁻¹,反应结果列于表1。

[0089] 表1

实施例	1	2	3	4	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3
[0090] 催化剂	C1	C2	C3	C4	BC1	BC2	BC3
反应后烟气分析							
NO _x 含量, mg/m ³	151	165	171	130	174	185	195
NO _x 脱除率, %	95.1	94.7	94.5	95.8	94.4	94.0	93.7

[0091] 实施例5

[0092] 按照实施例1方法(投料、成型及干燥条件等完全相同)制备载体Z5,测定载体吸水率为0.83mL/g,称量硝酸钴,90.9克(AR级)加热搅拌下,加水溶解至溶液总量为105毫升,将该溶液和125克载体Z5混合、浸渍3小时后,于120℃下烘干3小时,然后在CO₂气氛中,370℃下焙烧3小时,得到催化剂C5,其中以CoO计的钴含量为15.5重量%。

[0093] 对比例4

[0094] 取煤基活性炭,破碎并筛分,取其中8-30目的颗粒为载体,测定吸水率为0.9mL/g,记为载体DZ4。

[0095] 取DZ4载体125克,测定其吸水率为0.90,称量硝酸钴,90.9克(AR级),加热搅拌下加水溶解至110毫升,将该溶液和载体混合、浸渍3小时后,于120℃下烘干3小时,然后在N₂气氛中,380℃下焙烧3小时,得到催化剂BC4,其中以CoO计的钴含量为15.5重量%。

[0096] 实施例6

[0097] 分别称取126克炭黑粉体,含有130克树脂-3和甲苯105mL的混合液,其他采用与实施例1相同方法挤条并干燥,制备载体Z6,其中的炭黑粉含量49.2重量%,树脂含量50.8重量%。

[0098] 取Z6载体125克,测定其吸水率为0.65,称量硝酸钙,93.3克(AR级),加热搅拌下加水溶解至145毫升,将该溶液85ml和载体混合、浸渍3小时后,于120℃下烘干3小时,将剩余溶液和载体进行混合,浸渍3小时后,于120℃下烘干3小时,然后在氩气气氛中,340℃下焙烧3小时,得到催化剂C6,其中以CaO计的钙含量为20重量%。

[0099] 实施例7

[0100] 分别称取140克竹炭粉体,含70克树脂-1的丙酮液120mL,其他采用与实施例1相同方法挤条并干燥,制备载体Z7,其中的竹炭粉含量66.7重量%,树脂含量33.3%。

[0101] 取Z7载体125克,测定其吸水率为0.77,称量二亚硝基二氨铂,0.65克(AR级),加水溶解至95毫升,将该溶液和载体混合、浸渍3小时后,于120℃下烘干3小时,然后在,280℃下焙烧3小时,得到催化剂C7,其中以金属铂计的铂含量为0.3重量%。

[0102] 实施例8

[0103] 分别称75.0克取椰壳活性炭粉体,58.0克炭黑粉,含90克树脂-2的水溶液135ml,将它们混合后在挤条机挤出成型,挤条用孔板为三叶形孔板,三叶形孔板的孔径为1.6mm,三叶形条置于烘箱于120℃干燥3小时,得到载体Z8,其中的椰壳活性炭33.6重量%,炭黑粉含量26.0重量%,树脂含量为40.4重量%。

[0104] 取Z8载体125克,测定其吸水率为0.65,称量硝酸铈,39.8克(AR级),加水溶解至85

毫升,将该溶液和载体混合、浸渍3小时后,于120℃下烘干3小时,然后在N₂气氛中,390℃下焙烧3小时,得到催化剂C9,其中以CeO₂计的铈含量为11.0重量%。

[0105] 实施例9

[0106] 分别称65.0克取椰壳活性炭粉体,40.0克炭黑粉,含120克树脂-3的甲苯液160ml,将它们混合后在挤条机挤出成型,挤条用孔板为三叶形孔板,三叶形孔板的孔径为1.6mm,三叶形条置于真空烘箱于120℃干燥3小时,得到载体Z9,其中的椰壳活性炭粉含量28.9重量%,炭黑粉含量17.8重量%,树脂含量为53.3重量%。

[0107] 取Z9载体125克,测定其吸水率为0.62,称量钼酸铵,46.7克(AR级),加水溶解至80毫升,将该溶液和载体混合、浸渍3小时后,于120℃下烘干3小时,然后在300℃下焙烧3小时,得到催化剂C9,其中以MoO₃计的钼含量为23.0重量%。

[0108] 实施例10

[0109] 分别称40.0克取椰壳活性炭粉体,90.0克炭黑粉,含40克树脂-1的丙酮溶液120ml,将它们混合后在挤条机挤出成型,挤条用孔板为三叶形孔板,三叶形孔板的孔径为1.6mm,三叶形条置于真空烘箱于120℃干燥3小时,得到载体Z10,其中的椰壳活性炭含量23.5重量%,炭黑含量53.0重量%,树脂含量为23.5重量%。

[0110] 取Z10载体125克,测定其吸水率为0.72,称量硝酸镍,74.2克(AR级),加热搅拌下加水溶解至160毫升,取90ml将该溶液和载体混合、浸渍3小时后,于120℃下烘干3小时,取剩余的70ml将该溶液和载体混合、浸渍3小时后,于120℃下烘干3小时,然后在N₂气氛、370℃下焙烧3小时,得到催化剂C10,其中以NiO计的镍含量为13.0重量%。

[0111] 实施例11

[0112] 分别称140克取椰壳活性炭粉体,60克树脂-3,将它们与175毫升甲苯混合后在挤条机挤出成型,挤条用孔板为三叶形孔板,三叶形孔板的孔径为1.6mm,三叶形条置于真空烘箱于120℃干燥3小时,得到载体Z11,其中的椰壳活性炭含量70.0重量%,树脂含量为30.0重量%。

[0113] 取Z11载体125克,测定其吸水率为0.82,称量硝酸铜铵,18.5克(AR级),硝酸钙(AR级)20.8g,加热搅拌下加水溶解至105毫升,将该溶液和载体混合、饱和浸渍3小时后,于120℃下烘干3小时,然后在氩气气氛、380℃下焙烧3小时,得到催化剂C11,其中以CuO计的铜含量为5.5重量%,以CaO计的钙含量为5.0重量%。

[0114] 实施例12

[0115] 分别称140克取自制活性炭粉体,30克树脂-2,将它们与175毫升水混合后在挤条机挤出成型,挤条用孔板为三叶形孔板,三叶形孔板的孔径为1.6mm,三叶形条置于烘箱于120℃干燥3小时,得到载体Z12,其中的自制活性炭含量82.4重量%,树脂含量为17.6重量%。

[0116] 取Z12载体125克,测定其吸水率为0.94,称量硝酸钴,51.5克(AR级),乙酸钠(AR级)65.8g,加热搅拌下加水溶解至210毫升,分两次进行浸渍,第一次取115ml溶液,饱和浸渍3小时后,于120℃下烘干3小时,第二次取剩余的95ml溶液饱和浸渍3小时后,于120℃下烘干3小时。然后在CO₂气氛、350℃下焙烧3小时,得到催化剂C12,其中以CoO计的钴含量为8.0重量%,以Na₂O计的钠含量为15.0重量%。

[0117] 实施例13

[0118] 分别称140克取椰壳活性炭粉体,110克树脂-2,将它们与180毫升水混合后在挤条机挤出成型,挤条用孔板为三叶形孔板,三叶形孔板的孔径为1.6mm,三叶形条置于烘箱于120℃干燥3小时,得到载体Z13,其中的椰壳活性炭含量56.0重量%,树脂含量为44.0重量%。

[0119] 取Z13载体125克,测定其吸水率为0.74,称量硝酸铁,22.2克(AR级),硝酸锌(AR级)53.6g,加热搅拌下加水溶解至93毫升,将该溶液和载体混合、饱和浸渍3小时后,于120℃下烘干3小时,然后在氮气气氛、400℃下焙烧3小时,得到催化剂C13,其中以Fe₂O₃计的铁含量为3.0重量%,以ZnO计的锌含量为10.0重量%。

[0120] 本发明提供催化剂使用性能评价。

[0121] 评价在100毫升固定床反应装置上进行。催化剂用量60毫升。

[0122] 在通氮气下升温至反应温度,在所述反应温度下稳定2小时,之后引入烟气,反应2小时后取样分析。具体反应温度、烟气空速及反应结果列于表2。

[0123] 表2

[0124]

实施例	5	对比 4	6	7	8	9	10	11	12	13
催化剂	C5	DZ4	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13
反应温度, °C	270	270	285	265	300	290	320	285	200	220
烟气体积空速, h ⁻¹	1200	1200	2500	3500	1500	2500	1500	1000	6000	4500
反应后烟气分析										
NO _x 含量, mg/m ³	53	83	73	83	104	92	101	80	17	11
NO _x 脱除率, %	98.3	97.3	97.6	97.3	96.6	97.0	96.7	97.4	99.6	99.7

[0125] 评价结果表明,本发明提供催化剂具有很好的脱NO_x性能。