



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110354864 B

(45) 授权公告日 2023.04.28

(21) 申请号 201910700780.3

(22) 申请日 2019.07.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110354864 A

(43) 申请公布日 2019.10.22

(73) 专利权人 中国科学院力学研究所
地址 100190 北京市海淀区北四环西路15号

(72) 发明人 魏小林 宾峰 康润宁 李腾
姚远 何浚珧

(74) 专利代理机构 北京和信华成知识产权代理
事务所(普通合伙) 11390
专利代理师 胡剑辉

(51) Int. Cl.
B01J 23/889 (2006.01)
B01J 23/83 (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)
F23G 7/07 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108325536 A, 2018.07.27
CN 108325536 A, 2018.07.27
CN 102989524 A, 2013.03.27
CN 101474566 A, 2009.07.08
CN 102872865 A, 2013.01.16
CN 101653724 A, 2010.02.24
CN 1504260 A, 2004.06.16
CN 101829579 A, 2010.09.15
JP H0448931 A, 1992.02.18
CN 102049312 A, 2011.05.11
CN 109595946 A, 2019.04.09
Feng Bin et al. "Self-sustained catalytic combustion of carbon monoxide ignited by dielectric barrier discharge". 《Proceedings of the Combustion Institute》. 2016, 第36卷第4193-4200页.

审查员 焦露露

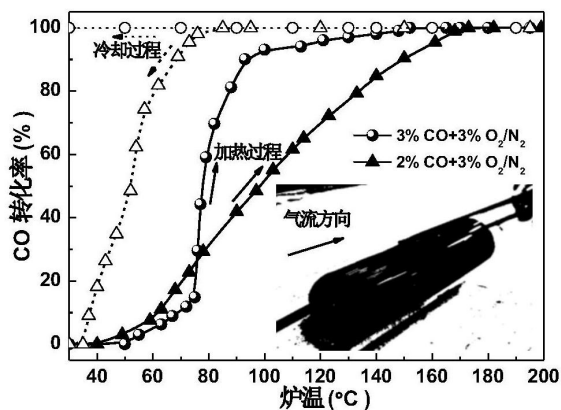
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

转炉放散煤气自持催化燃烧蜂窝陶瓷催化
剂、制备方法

(57) 摘要

本发明实施例涉及一种转炉放散煤气自持催化燃烧蜂窝陶瓷催化剂、制备方法,所述催化剂包括:蜂窝陶瓷、涂层浆料、活性组分。该催化剂机械强度高、成本低廉、催化剂涂层与本体和活性物种粘结性能高,不易脱落、活性物种涂覆均匀,有利于实现规模化工业催化剂生产与实际应用。



1. 一种转炉放散煤气自持催化燃烧蜂窝陶瓷催化剂,其特征在于,所述催化剂包括:蜂窝陶瓷、涂层浆料、活性组分;

所述蜂窝陶瓷形状为圆柱体;

所述蜂窝陶瓷尺寸:直径25-300mm、长度100-500mm;

所述涂层浆料由 Al_2O_3 、PEG20000、硝酸、丙三醇与去离子水构成,所述丙三醇与去离子水质量比为0.5:10-0.5:25之间;

所述活性组分至少包括下述催化剂之一:CuCeZr粉末状催化剂、MnCeZr粉末状催化剂、FeCeZr粉末状催化剂。

2. 一种转炉放散煤气自持催化燃烧蜂窝陶瓷催化剂的制备方法,其特征在于,所述方法用于制备如权利要求1所述的催化剂,所述方法包括:

将蜂窝陶瓷置于携带预处理液体的超声器中,在第一预设温度范围内进行超声处理,经过超声处理后在第二预设温度范围内进行干燥处理;

制备涂层浆料,将经过干燥处理后的蜂窝陶瓷反复浸入所述涂层浆料,吹扫蜂窝陶瓷表面以及内部多余的涂层浆料,再次进行干燥处理,进行焙烧得到蜂窝陶瓷涂层;

将活性组分溶于去离子水或乙醇溶液中,将所述蜂窝陶瓷涂层反复浸泡在上述去离子水或乙醇溶液中,再次进行干燥处理,进行焙烧得到蜂窝陶瓷催化剂。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述涂层浆料由 Al_2O_3 、PEG20000、硝酸、丙三醇与去离子水构成,所述丙三醇与去离子水质量比为0.5:10-0.5:25之间。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述活性组分至少包括下述催化剂之一:CuCeZr粉末状催化剂、MnCeZr粉末状催化剂、FeCeZr粉末状催化剂。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述制备涂层浆料,包括:

将所述丙三醇与去离子水混合搅拌均匀,再将 Al_2O_3 与PEG20000加入到所述丙三醇与去离子水组成的溶液中,并加入硝酸进行滴定,使溶液pH范围为2-4。

转炉放散煤气自持催化燃烧蜂窝陶瓷催化剂、制备方法

技术领域

[0001] 本发明实施例涉及催化剂材料制备及污染物控制的技术领域,尤其涉及一种转炉放散煤气自持催化燃烧蜂窝陶瓷催化剂、制备方法。

背景技术

[0002] 转炉炼钢工艺过程中会产生大量的转炉煤气,符合煤气回收标准的进入煤气柜收集利用,而不符合回收标准($\text{CO}\% < 35\%$ 且 $\text{O}_2\% > 2\%$)的转炉放散煤气($80-150^\circ\text{C}$)通常通过放散塔进行直燃排放,造成严重的能源浪费和环境污染。而催化燃烧技术是实现转炉放散煤气余热利用和低温高效转化的有效技术。工业催化剂最具应用前景的就是蜂窝式催化剂,而蜂窝陶瓷催化剂的制备及应用更是重中之重。

[0003] 相关技术中,蜂窝陶瓷催化剂制备过程所使用的涂层浆料主要成分为氧化铝,同时研究掺杂不同其他组份,如表面活性剂、粘结剂及活性组分之间的比例,来得到高活性、耐久性长的蜂窝陶瓷催化剂。

[0004] 目前制备蜂窝陶瓷催化剂仍需克服制备工艺繁琐复杂、制备成本高、运行一段时间后活性粉末易于从载体表面脱落,造成催化活性的降低、长时间运行催化剂活性降低、活性粉末在载体表面涂覆不均匀等难题,不利于催化反应的正常有效进行。同时,应用于转炉放散煤气($80-150^\circ\text{C}$)的工业蜂窝陶瓷催化剂更是鲜见报道。因此,急需开发一种转炉放散煤气自持催化燃烧蜂窝陶瓷催化剂及其制备方法。

发明内容

[0005] 鉴于此,为解决现有技术中的技术问题,本发明实施例提供了一种转炉放散煤气自持催化燃烧蜂窝陶瓷催化剂、制备方法。

[0006] 第一方面,本发明实施例提供了一种转炉放散煤气自持催化燃烧蜂窝陶瓷催化剂,所述催化剂包括:蜂窝陶瓷、涂层浆料、活性组分。

[0007] 在一个可能的实施方式中,所述蜂窝陶瓷形状为圆柱体。

[0008] 在一个可能的实施方式中,所述蜂窝陶瓷尺寸:直径 $25-300\text{mm}$ 、长度 $100-500\text{mm}$ 。

[0009] 在一个可能的实施方式中,所述涂层浆料由 Al_2O_3 、PEG20000、硝酸、丙三醇与去离子水构成。

[0010] 在一个可能的实施方式中,所述丙三醇与去离子水质量比为 $0.5:10-0.5:25$ 之间。

[0011] 在一个可能的实施方式中,所述活性组分,至少包括下述金属之一:Cu、Mn、Ce。

[0012] 第二方面,本发明实施例提供了一种转炉放散煤气自持催化燃烧蜂窝陶瓷催化剂的制备方法,所述方法包括:

[0013] 将蜂窝陶瓷置于携带预处理液体的超声器中,在第一预设温度范围内进行超声处理,经过超声处理后在第二预设温度范围内进行干燥处理;

[0014] 制备涂层浆料,将经过干燥处理后的蜂窝陶瓷反复浸入所述涂层浆料,吹扫蜂窝陶瓷表面以及内部多余的涂层浆料,再次进行干燥处理,进行焙烧得到蜂窝陶瓷涂层;

[0015] 将活性组分溶于去离子水或乙醇溶液中,将所述蜂窝陶瓷涂层反复浸泡在去离子水或乙醇溶液中,再次进行干燥处理,进行焙烧得到蜂窝陶瓷催化剂。

[0016] 在一个可能的实施方式中,所述涂层浆料由Al₂O₃、PEG20000、硝酸、丙三醇与去离子水构成,所述丙三醇与去离子水质量比为0.5:10-0.5:25之间。

[0017] 在一个可能的实施方式中,所述活性组分,至少包括下述金属之一:Cu、Mn、Ce。

[0018] 在一个可能的实施方式中,所述制备涂层浆料,包括:

[0019] 将所述丙三醇与去离子水混合搅拌均匀,再将Al₂O₃与PEG20000加入到所述丙三醇与去离子水组成的溶液中,并加入硝酸进行滴定,使溶液PH范围为2-4。

[0020] 本发明实施例提供的转炉放散煤气自持催化燃烧蜂窝陶瓷催化剂,该催化剂机械强度高、成本低廉、催化剂涂层与本体和活性物种粘结性能高,不易脱落、活性物种涂覆均匀,有利于实现规模化工业催化剂生产与实际应用。

附图说明

[0021] 为了更清楚地说明本说明书实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本说明书实施例中记载的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0022] 图1为本发明实施例的一种转炉放散煤气自持催化燃烧蜂窝陶瓷催化剂的实际应用示意图;

[0023] 图2为本发明实施例的一种转炉放散煤气自持催化燃烧蜂窝陶瓷催化剂制备方法的实施流程示意图。

具体实施方式

[0024] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0025] 为便于对本发明实施例的理解,下面将结合附图以具体实施例做进一步的解释说明,实施例并不构成对本发明实施例的限定。

[0026] 如图1所示,为本发明实施例提供的一种转炉放散煤气自持催化燃烧蜂窝陶瓷催化剂,该催化剂可以包括:蜂窝陶瓷、涂层浆料、活性组分。

[0027] 针对蜂窝陶瓷,通常其形状可以是圆柱体,当然也可以是其它形状,本发明实施例对此不作限定。规格大小可根据实际应用需求确定,蜂窝陶瓷尺寸:直径25-300mm、长度100-500mm。

[0028] 针对涂层浆料由Al₂O₃(含量3-30%)、PEG20000(含量2-10%)、硝酸(浓度5%-20%)、丙三醇与去离子水构成,丙三醇与去离子水质量比为0.5:10-0.5:25之间。

[0029] 针对活性组分,至少包括下述金属之一:Cu、Mn、Ce。活性组分由Cu、Mn、Ce等一种或几种价格低廉的过渡金属及稀土金属组成。

[0030] 本发明实施例提供的转炉放散煤气自持催化燃烧蜂窝陶瓷催化剂,其实际应用效

果示意图如图1所示。

[0031] 如图2所示,为本发明实施例提供的一种转炉放散煤气自持催化燃烧蜂窝陶瓷催化剂的制备方法的实施流程示意图,该方法可以包括以下步骤:

[0032] S201,将蜂窝陶瓷置于携带预处理液体的超声器中,在第一预设温度范围内进行超声处理,经过超声处理后在第二预设温度范围内进行干燥处理;

[0033] 将蜂窝陶瓷本体置于携带预处理液体(例如水等)的超声器中,在超声器中在在20-80℃超声10-50分钟,然后在100-130℃下干燥1-6小时。

[0034] S202,制备涂层浆料,将经过干燥处理后的蜂窝陶瓷反复浸入所述涂层浆料,吹扫蜂窝陶瓷表面以及内部多余的涂层浆料,再次进行干燥处理,进行焙烧得到蜂窝陶瓷涂层;

[0035] 将涂层浆料由Al₂O₃(含量3-30%)、PEG20000(含量2-10%)、硝酸(浓度5%-20%)、丙三醇与去离子水构成,所述丙三醇与去离子水质量比为0.5:10-0.5:25。

[0036] 将所述丙三醇与去离子水混合搅拌均匀,再将Al₂O₃与PEG20000加入到上述溶液中充分搅拌均匀,并加入硝酸进行滴定,使溶液PH范围为2-4,再将蜂窝陶瓷反复浸入上述涂层浆料中,浸泡10-30分钟后,通过高压风机吹扫蜂窝陶瓷表面及内部多余的涂层浆料,最后100-130℃下干燥6-12小时,450-550℃焙烧4-6小时得到蜂窝陶瓷涂层。

[0037] S203,将活性组分溶于去离子水或乙醇溶液中,将所述蜂窝陶瓷涂层反复浸泡在去离子水或乙醇溶液中,再次进行干燥处理,进行焙烧得到蜂窝陶瓷催化剂。

[0038] 将所述活性组分为Cu基等粉末状催化剂,将所述活性组分溶于去离子水或乙醇溶液中,搅拌均匀后,再将所述蜂窝陶瓷涂层反复浸泡在上述溶液中,100-130℃下干燥12小时,450-550℃焙烧4小时得到蜂窝陶瓷催化剂,所述活性组分与蜂窝陶瓷涂层质量比为1:2-1:10。

[0039] 将所述蜂窝陶瓷催化剂可实现转炉放散煤气低温高效转化,当CO转化率达到100%后,不需外界供热,便可利用CO燃烧放热实现自我稳定燃烧。

[0040] 提供下列具体实施例对本发明实施例提供的转炉放散煤气自持催化燃烧蜂窝陶瓷催化剂的制备方法进行说明:

[0041] 实施例1、

[0042] 将蜂窝陶瓷本体置于装有4L水的超声器中在30-80℃超声60分钟,然后利用干燥箱在120℃下干燥4小时;

[0043] 将涂层浆料Al₂O₃(含量20%)、PEG20000(含量5%)、硝酸(浓度10%)、丙三醇与去离子水按照既定比例配好,其中丙三醇与去离子水质量比为0.5:10;

[0044] 将丙三醇与去离子水混合搅拌均匀,再将Al₂O₃与PEG20000加入到上述溶液中充分搅拌均匀,并加入5%硝酸进行滴定,使溶液PH值为3,再将蜂窝陶瓷反复浸入上述涂层浆料中,浸泡30分钟后,通过高压风机吹扫蜂窝陶瓷表面及内部多余的涂层浆料,最后用干燥箱在120℃下干燥12小时,再用马弗炉在550℃焙烧4小时得到蜂窝陶瓷涂层;

[0045] 将活性组分为CuCeZr粉末状催化剂100g溶于4L无水乙醇溶液中,在60℃搅拌均匀后,再将所述蜂窝陶瓷涂层反复浸泡在上述溶液中,100-130℃下干燥12小时,450-550℃焙烧4小时得到蜂窝陶瓷催化剂,经称量,CuCeZr粉末状催化剂占整个蜂窝陶瓷催化剂总质量的30.48%。

[0046] 实施例2、

[0047] 将蜂窝陶瓷本体置于装有4L水的超声器中在30-80℃超声60分钟,然后利用干燥箱在120℃下干燥4小时;

[0048] 将涂层浆料Al₂O₃(含量20%)、PEG20000(含量5%)、硝酸(浓度10%)、丙三醇与去离子水按照既定比例配好,其中丙三醇与去离子水质量比为0.5:10;

[0049] 将丙三醇与去离子水混合搅拌均匀,再将Al₂O₃与PEG20000加入到上述溶液中充分搅拌均匀,并加入5%硝酸进行滴定,使溶液PH值为3,再将蜂窝陶瓷反复浸入上述涂层浆料中,浸泡30分钟后,通过高压风机吹扫蜂窝陶瓷表面及内部多余的涂层浆料,最后用干燥箱在120℃下干燥12小时,再用马弗炉在550℃焙烧4小时得到蜂窝陶瓷涂层;

[0050] 将活性组分为MnCeZr粉末状催化剂100g溶于4L无水乙醇溶液中,在60℃搅拌均匀后,再将所述蜂窝陶瓷涂层反复浸泡在上述溶液中,100-130℃下干燥12小时,450-550℃焙烧4小时得到蜂窝陶瓷催化剂,经称量,MnCeZr粉末状催化剂占整个蜂窝陶瓷催化剂总质量的30.26%。

[0051] 实施例3、

[0052] 将蜂窝陶瓷本体置于装有4L水的超声器中在30-80℃超声60分钟,然后利用干燥箱在120℃下干燥4小时;

[0053] 将涂层浆料Al₂O₃(含量20%)、PEG20000(含量5%)、硝酸(浓度10%)、丙三醇与去离子水按照既定比例配好,其中丙三醇与去离子水质量比为0.5:10;

[0054] 将丙三醇与去离子水混合搅拌均匀,再将Al₂O₃与PEG20000加入到上述溶液中充分搅拌均匀,并加入5%硝酸进行滴定,使溶液PH值为3,再将蜂窝陶瓷反复浸入上述涂层浆料中,浸泡30分钟后,通过高压风机吹扫蜂窝陶瓷表面及内部多余的涂层浆料,最后用干燥箱在120℃下干燥12小时,再用马弗炉在550℃焙烧4小时得到蜂窝陶瓷涂层;

[0055] 将活性组分为FeCeZr粉末状催化剂100g溶于4L无水乙醇溶液中,在60℃搅拌均匀后,再将所述蜂窝陶瓷涂层反复浸泡在上述溶液中,100-130℃下干燥12小时,450-550℃焙烧4小时得到蜂窝陶瓷催化剂,经称量,FeCeZr粉末状催化剂占整个蜂窝陶瓷催化剂总质量的30.12%。

[0056] 通过上述对本发明实施例提供的转炉放散煤气自持催化燃烧蜂窝陶瓷催化剂、制备方法的描述,该催化剂具有以下有益效果:

[0057] 1、制备成本低、耐磨损:蜂窝陶瓷催化剂以堇青石蜂窝陶瓷为主体,耐磨损、机械稳定性高,并以氧化铝为主要涂层浆料,以Cu等过渡金属和稀土金属为活性组分,避免了贵金属涂覆成本高的弊端,且制备工艺简单有效;

[0058] 2、涂覆牢固,活性组分涂覆分散均匀:本发明对传统工艺进行改良,首先对蜂窝陶瓷进行超声预处理,保证蜂窝陶瓷表面和内部清洁,进一步地在涂层浆料中添加强力粘结剂2-10%的PEG20000,保证涂覆牢固程度;活性组分采用粉末催化剂进行多次浸渍负载,可实现均匀浸渍与高度分散;

[0059] 3、低温活性高,耐久性强:将0.5L/min低浓度转炉放散煤气(3%CO+3%O₂+94%N₂)通入装有所制备的蜂窝陶瓷催化剂中,在150℃左右便可实现CO自持催化燃烧;在5%CO+5%O₂+90%N₂条件下120℃左右便可实现CO自持催化燃烧,且可长时间稳定运行(>200h)。

[0060] 专业人员应该还可以进一步意识到,结合本文中所公开的实施例描述的各示例的单元及算法步骤,能够以电子硬件、计算机软件或者二者的结合来实现,为了清楚地说明硬

件和软件的可互换性,在上述说明中已经按照功能一般性地描述了各示例的组成及步骤。这些功能究竟以硬件还是软件方式来执行,取决于技术方案的特定应用和设计约束条件。专业技术人员可以对每个特定的应用来使用不同方法来实现所描述的功能,但是这种实现不应认为超出本发明的范围。

[0061] 结合本文中所公开的实施例描述的方法或算法的步骤可以用硬件、处理器执行的软件模块,或者二者的结合来实施。软件模块可以置于随机存储器(RAM)、内存、只读存储器(ROM)、电可编程ROM、电可擦除可编程ROM、寄存器、硬盘、可移动磁盘、CD-ROM、或技术领域内所公知的任意其它形式的存储介质中。

[0062] 以上所述的具体实施方式,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施方式而已,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

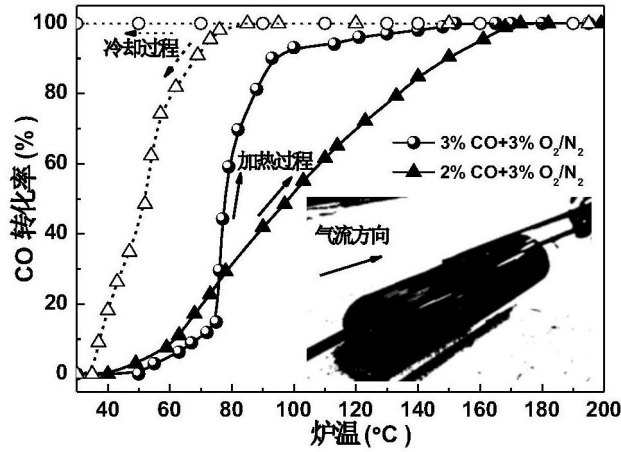


图1

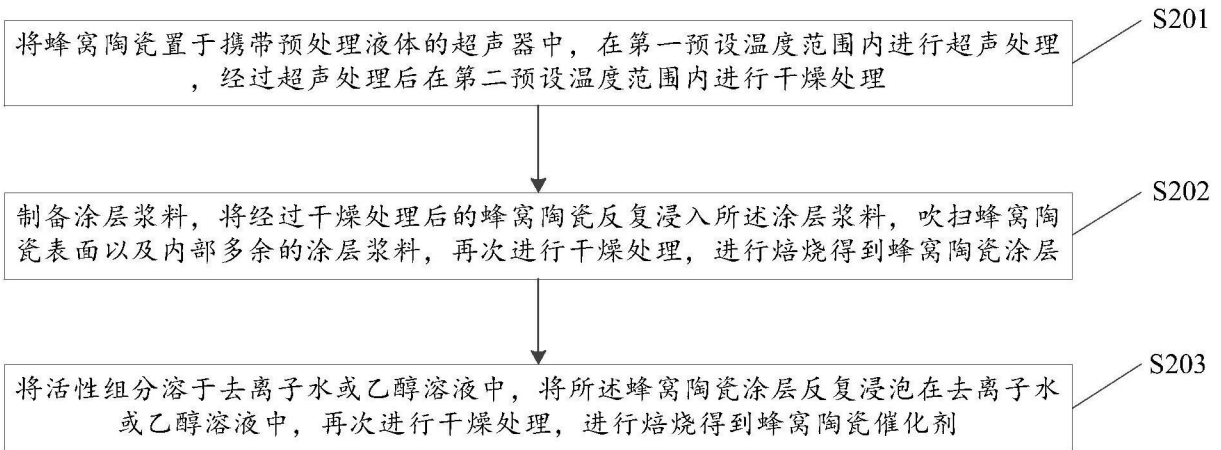


图2