



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106238031 A

(43)申请公布日 2016.12.21

(21)申请号 201610600167.0

(22)申请日 2016.07.26

(71)申请人 浙江三龙催化剂有限公司

地址 313200 浙江省湖州市德清县三合镇  
二都

(72)发明人 沈雁军 巫福明 沈雁鸣 沈炳龙  
张慧 张永 沈雁来

(74)专利代理机构 浙江永鼎律师事务所 33233  
代理人 陈龙

(51) Int. Cl.

*B01J 23/10*(2006.01)

*B01D 53/86*(2006.01)

*B01D 53/56*(2006.01)

*B01D 53/90*(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂

(57)摘要

本发明属于烟气脱硝技术领域,涉及一种氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂。它包括氧化铈,还包括成型剂。在上述的氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂中,所述的成型剂包括偏钨酸铵、玻璃纤维、木棉、硬脂酸、氨型羧甲基纤维素、聚氧化乙烯和水,氧化铈和成型剂形成蜂窝状结构。本发明利用了催化剂活性物质氧化铈为基材做出的蜂窝式脱硝催化剂提高了单位面积上催化剂的脱硝性能,抗水热老化、抗硫化的能力较强,且成本较低。

1. 一种氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂,包括氧化铈,其特征在于,还包括成型剂。
2. 根据权利要求1所述的氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂,其特征在于,所述的成型剂包括偏钨酸铵、玻璃纤维、木棉、硬脂酸、氨型羧甲基纤维素、聚氧化乙烯和水。
3. 根据权利要求1所述的氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂,其特征在于,所述的氧化铈和成型剂形成蜂窝状结构。
4. 根据权利要求3所述的氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂,其特征在于,本催化剂的比表面积为 $55 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
5. 根据权利要求3所述的氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂,其特征在于,本催化剂的磨损率为0.08%以下。
6. 根据权利要求1所述的氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂,其特征在于,所述的氧化铈为纳米级氧化铈。
7. 根据权利要求2所述的氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂,其特征在于,本催化剂包括以下质量份数的组分:

偏钨酸铵	3-7 份,
玻璃纤维	4-8 份,
木棉	0.5-2 份,
硬脂酸	0.1-1 份,
氨型羧甲基纤维素	0.5-2 份,
聚氧化乙烯	0.5-3 份,
氧化铈	85-93 份。

8. 根据权利要求2所述的氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂,其特征在于,本催化剂包括以下质量百分数的组分:

偏钨酸铵	5 份,
玻璃纤维	6 份,
木棉	1 份,
硬脂酸	0.5 份,
氨型羧甲基纤维素	1 份,
聚氧化乙烯	2 份,
氧化铈	90 份。

## 氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂

### 技术领域

[0001] 本发明属于烟气脱硝技术领域,涉及一种氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂。

### 背景技术

[0002] 氮氧化物( $\text{NO}_x$ )通常包括 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、和 $\text{N}_2\text{O}$ 等,主要来自机动车辆的废气、火力发电站废气、船舶废气和其他工业的矿物燃料的高温燃烧以及硝酸、氮肥、炸药的工业生产过程产生的。 $\text{NO}_x$ 会刺激肺部导致人类呼吸系统疾病,还可导致臭氧层破坏和温室效应,并与 $\text{SO}_2$ 一起会导致酸雨造成耕地退化和建筑物受损等。因此我国正在通过法律法规等形式加强对各种 $\text{NO}_x$ 排放源的污染排放进行限制。随着我国电力需求的持续增长,我国火电厂的装机容量也迅速增长,因此也带来了 $\text{NO}_x$ 污染排放加剧的问题。另外,由于柴油发动机的燃油经济性和优良的的动力性能,我国采用柴油发动机的机动车辆保有量的持续增加,与此同时船舶动力90%以上的也采用柴油发动机。目前,国内外主要采用后处理SCR脱硝的方式进行柴油车尾气和火电厂锅炉、钢铁厂和水泥厂窑炉烟道内的 $\text{NO}_x$ 控制。SCR催化剂是SCR脱硝装置的核心,主要工作温度区间在 $300\text{--}400^\circ\text{C}$ ,催化剂的性能要求是脱硝效率高,热稳定性好,抗贱种赌博能力强, $\text{SO}_2$ 转化率低等特点。近年来, $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂由于良好的活性、较好的热稳定性而广泛用作火力发电厂、水泥厂、钢铁厂烟气脱硝中,但 $\text{V}_2\text{O}_5$ 是一种有毒的物质,流入到自然中通过生物链的富集作用而对环境和人体产生大量的危害。与此同时 $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 耐高温稳定性差,设计方量较多等缺陷限制了其在柴油机组尾气的脱硝应用,因此氧化铈在脱硝领域的应用逐渐引起人们的重视。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的是针对上述问题,提供一种氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂。

[0004] 为达到上述目的,本发明采用了下列技术方案:一种氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂,包括氧化铈,还包括成型剂。

[0005] 在上述的氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂中,所述的成型剂包括偏钨酸铵、玻璃纤维、木棉、硬脂酸、氨型羧甲基纤维素、聚氧化乙烯和水。

[0006] 在上述的氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂中,所述的氧化铈和成型剂形成蜂窝状结构。

[0007] 在上述的氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂中,本催化剂的比表面积为 $55\pm 5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0008] 在上述的氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂中,本催化剂的磨损率为0.08%以下。

[0009] 在上述的氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂中,所述的氧化铈为纳米级氧化铈。

[0010] 在上述的氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂中,本催化剂包括以下质量份数的组分:

- 偏钨酸铵 3-7 份，  
玻璃纤维 4-8 份，  
木棉 0.5-2 份，  
[0011] 硬脂酸 0.1-1 份，  
氨型羧甲基纤维素 0.5-2 份，  
聚氧化乙烯 0.5-3 份，  
氧化铈 85-93 份。
- [0012] 在上述的氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂中，本催化剂包括以下质量百分数的组分：  
偏钨酸铵 5 份，  
玻璃纤维 6 份，  
木棉 1 份，  
[0013] 硬脂酸 0.5 份，  
氨型羧甲基纤维素 1 份，  
聚氧化乙烯 2 份，  
氧化铈 90 份。
- [0014] 与现有技术相比，本发明的优点在于：  
[0015] 1、本发明制得一种以工业级氧化铈经处理后变为蜂窝式催化剂所需的原材料制作成以氧化铈为基材的烟气脱硝催化剂氧化铈含量85%-93%，制作成本低。  
[0016] 2、氧化铈能将烟气中的NO<sub>x</sub>在250℃-450℃温度仪与NH<sub>3</sub>反应生成氮气和水，适应温度区间广；  
[0017] 3、本发明利用了催化剂活性物质氧化铈为基材做出的蜂窝式脱硝催化剂提高了单位面积上催化剂的脱硝性能，减少了常规电厂以及燃煤燃油机组的催化剂的用量；  
[0018] 4、本发明合理的利用了硝酸铈的水溶性，将氧化铈经过预烧处理后通过控制NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的量在1%-4.5%，从而避免了烧成收缩大和烧结过程中产品内反应剧烈等因素造成催化剂的损坏，实现了在以氧化铈基SCR催化剂的制作烧结过程中氧化铈颗粒与颗粒之间的烧结，提高了烧结后催化剂的强度与耐磨度；  
[0019] 5、本发明制得的催化剂抗水热老化、抗硫化的能力较强。

### 具体实施方式

[0020] 下述实施例中所用的试剂，如无特殊说明，可以从常规生化试剂商店购买得到。以下实施例中的定量数据，均设置三次重复实验，结果取平均值。

[0021] 实施例1

[0022] 一种氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂，包括氧化铈，氧化铈为纳米级氧化铈，还包括成型剂，成型剂包括偏钨酸铵、玻璃纤维、木棉、硬脂酸、氨型羧甲基纤维素、聚氧化乙烯和

水。硝酸铈和成型剂形成蜂窝状结构。

[0023] 本催化剂包括以下质量份数的组分：

偏钨酸铵 3 份，  
玻璃纤维 4 份，  
木棉 0.5 份，

[0024] 硬脂酸 0.1 份，

氨基羧甲基纤维素 0.5 份，  
聚氧化乙烯 0.5 份，  
氧化铈 85 份。

[0025] 本催化剂的比表面积为 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 。本催化剂的磨损率为 $0.07\%$ ，磨损率极低。

[0026] 实施例2

[0027] 本实施例与实施例1基本相同，不同之处在于：

[0028] 本催化剂包括以下质量份数的组分：

偏钨酸铵 7 份，  
玻璃纤维 8 份，  
木棉 2 份，

[0029] 硬脂酸 1 份，

氨基羧甲基纤维素 2 份，  
聚氧化乙烯 3 份，  
氧化铈 93 份。

[0030] 本催化剂的比表面积为 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 。本催化剂的磨损率为 $0.06\%$ 以下。

[0031] 实施例3

[0032] 本实施例与实施例1基本相同，不同之处在于：

[0033] 本催化剂包括以下质量百分数的组分：

偏钨酸铵 5 份，  
玻璃纤维 6 份，  
木棉 1 份，

[0034] 硬脂酸 0.5 份，

氨基羧甲基纤维素 1 份，  
聚氧化乙烯 2 份，  
氧化铈 90 份。

[0035] 实施例4

[0036] 本实施例提供了一种实施例1-3所述的氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂的制作方法,包括以下步骤:

[0037] A、将氧化铈与浓硝酸反应制得硝酸铈溶液,氧化铈可选用工业级,

[0038] B、在步骤A的硝酸铈溶液中加入混合表面处理剂,搅拌均匀后蒸发浓缩,得到含有硝酸铈晶体的浑浊液,

[0039] C、将步骤B中的浑浊液通过压滤设备压滤后得到硝酸铈泥料,干燥后进转窑烧结,得到纳米级氧化铈粉体,

[0040] D、取步骤C的纳米级氧化铈粉体与成型剂混合并混炼后,形成混炼泥料,混炼泥料用挤出机挤出成型呈蜂窝状,干燥后得到氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂,可根据长度进行切割。

[0041] 本发明利用了催化剂活性物质氧化铈为基材做出的蜂窝式脱硝催化剂提高了单位面积上催化剂的脱硝性能,本发明制得的催化剂抗水热老化、抗硫化的能力较强,且成本较低。

[0042] 优选方案:

[0043] 在步骤A中,氧化铈与浓硝酸在溶解罐中反应,溶解罐通过底部吹气来混合氧化铈与浓硝酸反应,且氧化铈与浓硝酸的摩尔比为1:1。

[0044] 在步骤B中,所述的混合表面处理剂包括无机表面处理剂和有机表面处理剂。在本实施例中,无机表面处理剂包括水溶性硅胶,所述的水溶性硅胶的加入量为硝酸铈溶液的0.5-5wt%,所述的有机表面处理剂包括聚氧化乙烯,所述的聚氧化乙烯的加入量为硝酸铈溶液的0.5-5wt%。在蒸发浓缩过程中,溶液会有硝酸铈晶体析出,析出的硝酸铈晶体表面快速与混合表面处理剂相结合从而保证了最终形成的硝酸铈固体颗粒的原始粒径为纳米级。

[0045] 在步骤C中,浑浊液经板框压滤设备压滤后得到硝酸铈泥料,压滤后的液体再次浓缩并再次经过板框压滤设备压滤得到硝酸铈泥料,合并两次压滤得到的硝酸铈泥料,泥料收率达99%以上,在70-90℃,优选为80℃下干燥后得到含水率8%以下的硝酸铈泥料,干燥温度为,进入到转窑烧结得到纳米级氧化铈粉体。

[0046] 烧结后的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>占硝酸铈粉体的重量为1-4.5%,氧化铈含量85%-93%。

[0047] 在步骤D中,所述的成型剂包括偏钨酸铵、玻璃纤维、木棉、硬脂酸、氨型羧甲基纤维素、聚氧化乙烯和水。具体的说,偏钨酸铵加入量为混炼总固体量的3-7wt%,玻璃纤维加入量为混炼总固体量的4-8wt%,木棉加入量为混料总固体量0.5-2wt%,硬脂酸加入量为混料总固体量的0.1-1wt%,氨型羧甲基纤维素加入量为混料总固体量的0.5-2wt%,聚氧化乙烯加入量为混料总固体量的0.5-3wt%,考虑到氧化铈粉体中含有一部分的水,因此水的加入量根据不同的氧化铈粉体的含水量进行添加,添加水的量使混炼泥料含水率为27.5-29.5wt%。混料成型后,在40℃以下下料,进行挤出成型。

[0048] 在步骤D中,混炼泥料经过12小时陈腐后,使泥料充分均匀,经过0.8\*1.5mm规格的筛网过滤后,通过预挤压机挤压成泥块,泥块再经过24小时陈腐,使泥料充分均匀,之后将泥块用挤出机挤出成型呈蜂窝状,该蜂窝状催化剂为湿态产品,蜂窝式催化剂孔数和长度根据设计时的规格而定。氧化铈基SCR烟气脱硝催化剂的比表面积为55±5m<sup>2</sup>/g,磨损率为

0.08%以下。

[0049] 步骤D的混炼工艺如下：

[0050] A、一次混炼：在混炼机停机状态下，将氧化铈、偏钨酸铵和硬脂酸放入到混炼机中，开启混炼机低速转动，加入水后进行高速转动；

[0051] B、二次混炼：停机，加入木棉和玻璃纤维，开启排气下高速转动；

[0052] C、三次混炼：低速反向转动一段时间后，停机，加入CMC、PEO、20%氨水和水，开启排气下高速反向转动；

[0053] D、四次混炼：停机，加入CMC和PEO，开启排气下高速反向转动。

[0054] 步骤D的干燥工艺如下：

[0055]

干燥时间 (天)	1	2	3	4	5	6
温度 (°C)	25±5	30±5	30±5	30±5	35±5	35±5
湿度 (%)	85±5	85±5	80±5	75±5	75±5	75±5
干燥失重率 (%)	0.7	1.1	1.2	1.4	1.6	3.2

[0056]

干燥时间 (天)	7	8	9	10	11	12
温度 (°C)	45±5	55±5	70±5	80±5	80±5	80±5
湿度 (%)	70±5	65±5	50±5	40±5	30±5	20±5
干燥失重率 (%)	5.6	7.8	13.5	18.4	20.1	23.8

[0057] 在步骤C中，可以在1050℃下烧结8小时，完成烧结。优选地，烧结优选采用高温网带窑烧结，烧结工艺如下：

[0058]

热电偶	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
温度 (°C)	50	120	180	200	300	450	650
时间 (h)	1.1	1.3	1.5	1.1	1.2	1.6	1.5

[0059]

热电偶	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14
温度 (°C)	650	700	820	980	980	980	800
时间 (h)	1.5	1.0	1.2	2.5	2.5	1.0	0.8

[0060]

热电偶	T15	T16	T17	T18	T19	T20	T21
温度 (°C)	700	600	500	350	250	100	60
时间 (h)	0.8	1.1	1.0	1.2	0.8	0.5	0.5

[0061] 经过烧结,硝酸铈转化成氧化铈,烧结后的 $\text{NO}_3^-$ 占硝酸铈粉体的重量为1-4.5%,氧化铈含量85%-93%。

[0062] 本文中所描述的具体实施例仅仅是对本发明精神作举例说明。本发明所属技术领域的技术人员可以对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代,但并不会偏离本发明的精神或者超越所附权利要求书所定义的范围。