



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105435769 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201410410129. X

(22) 申请日 2014. 08. 20

(71) 申请人 上海郎特汽车净化器有限公司

地址 201611 上海市松江区车墩镇三浜路
60 号

申请人 上海郎特电力环保科技有限公司

(72) 发明人 周坚刚

(74) 专利代理机构 上海容慧专利代理事务所

(普通合伙) 31287

代理人 于晓菁

(51) Int. Cl.

B01J 23/10(2006. 01)

B01D 53/86(2006. 01)

B01D 53/56(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种蜂窝式铈锆钛基脱硝催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种蜂窝式铈锆钛基脱硝催化剂及其制备方法, 本发明的蜂窝式铈锆钛基脱硝催化剂是通过制备泥料、过滤预挤、制备脱硝泥坯、焙烧步骤得到。本发明的蜂窝式铈锆钛基脱硝催化剂无毒环保, 在 150 ~ 420°C 温度窗口对锅炉烟气 NO_x 脱除率可达到 90%。

1. 一种蜂窝式铈锆钛基脱硝催化剂的制备方法,该方法包括如下步骤:

①制备泥料

将二氧化钛、木浆、玻璃纤维、粘结剂、硬脂酸、主成型剂、水、活性组分溶液混合,调节pH值为7~13,得到催化剂泥料;

②过滤预挤

将泥料进行陈腐,陈腐好的泥料进行过滤,过滤好的泥料放入预挤机中进行预挤出,并将预挤出后的泥料再进行陈腐;

③制备脱硝泥坯:

将过滤预挤后的泥料加入真空挤出机进行挤压成型,得到蜂窝状坯体,进行干燥;

④焙烧

将干燥坯体置于电炉内焙烧,得到脱硝催化剂。

2. 根据权利要求1所述的蜂窝式铈锆钛基脱硝催化剂的制备方法,其中

所述的活性组分溶液为氧化铈前驱体和氧化锆前驱体溶于水而成;

粘结剂为田菁粉或聚氧乙烯,主成型剂为二氧化硅或硼酸;二氧化钛、木浆、玻璃纤维、粘结剂、硬脂酸、主成型剂、水的质量比为:1:0.1~5:3~15:0.1~6:0.1~5:0.5~7:40~70。

3. 根据权利要求1所述的蜂窝式铈锆钛基脱硝催化剂的制备方法,其中步骤②中,过滤前泥料陈腐时间为12~24h,预挤出后泥料陈腐时间为24~48h;

步骤③中,真空挤出机的真空度为0.5~1.0MPa,挤出压力为2~6.5MPa;

步骤③中,对坯体进行干燥的方式为蒸汽干燥;干燥时将蜂窝状坯体装入同等规格的透气性纸箱,透气性纸箱的透湿度为 $1000 \sim 6000\text{g}/\text{m}^2 \times 24\text{hr}$;干燥时温度控制在30~80℃,湿度控制在20~40%,干燥时间为5~15天;

步骤④中,焙烧温度为400~600℃,焙烧时间为1~16h。

4. 由权利要求1-3任一项所述方法制备得到的蜂窝式铈锆钛基脱硝催化剂。

一种蜂窝式铈锆钛基脱硝催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于脱硝催化剂技术领域,具体的说涉及一种蜂窝式铈锆钛基脱硝催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 我国燃煤电厂排放出大量的氮氧化物,而氮氧化物的存在则会造成酸雨、光化学烟雾、臭氧层空洞等危害,因此,面对日益严格的氮氧化物排放标准,开发出适合我国国情的烟气脱硝技术,对我国环境污染治理具有重要意义。目前,应用较为广泛且技术较为成熟的氮氧化物控制技术为选择性催化还原(SCR)脱硝技术,其中催化剂成本占SCR脱硝工程总投资的40%~60%。可以看出,催化剂是SCR脱硝技术的核心,是SCR脱硝技术投入生产实践的关键。

[0003] 目前,传统商用SCR催化剂为 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂,采用 V_2O_5 作为活性组分,而 V_2O_5 为一种剧毒氧化物,在生产和使用过程中会产生严重污染。同时 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂结束寿命后,由于回收和处理成本高,大量回收催化剂采取掩埋方式处理,其表面附着的剧毒的 V_2O_5 对环境形成潜在的二次污染。因此,能否研制出适合我国生产的新型无毒脱硝催化剂是SCR技术广泛应用于我国烟气脱硝系统的瓶颈。

[0004] 申请号为201110115172.X专利公开一种 CeO_2-ZrO_2 基SCR催化剂及其制备方法,以堇青石蜂窝陶瓷为载体,在所述载体上负载铈锆固溶体活性涂层,在所述活性涂层上负载 Nb_2O_5 改性涂层。优化后的催化剂在250~450℃温度窗口可达到80%脱硝率。但这种采用浸渍法制备脱硝催化剂的缺陷是使用寿命短,涂层易磨损脱落。

[0005] 申请号为201310121498.2专利公开一种新型高效无毒环保催化剂及其制备方法,在商业 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 脱硝催化剂中添加稀土金属氧化物以改善催化剂性能。但该方法没有考虑到 V_2O_5 的剧毒性,仍对环境存在潜在的二次污染。

[0006] 申请号为200810196017.3专利公开一种烟气脱硝复合催化剂及其制备方法,以铝基或硅基陶瓷为第一载体,铝硅复合氧化物为第二载体,铈锆复合金属氧化物为活性组分。采用浸渍法制备载体涂层和活性涂层,制得催化剂活性稳定,拓宽了温度窗口,环保廉价,无二次污染。但存在的问题是采用浸渍法制备的催化剂使用寿命短,不能适应各种工况。

[0007] 申请号为201310379847.0专利公开一种无毒低温脱硝催化的催化剂及其制备方法,采用堇青石蜂窝体、多孔性粒状载体、沸石分子筛粒状载体、沸石分子筛蜂窝体等为基体,以氧化锰为主催化剂,以稀土氧化物为负载,以氧化钛为辅助催化剂。该涂覆材料在120℃~250℃具有较好的低温催化效能、使用寿命长的优点。但存在的问题是高温活性低,不能适用于高温工况。

[0008] 以上现有技术制备脱硝催化剂均具有较好的脱硝活性,但采用 V_2O_5 作为活性组分制备的催化剂存在毒性大、对环境形成潜在二次污染问题;采用浸渍制备的以稀土金属氧化物作为活性组分催化剂存在使用寿命短、不能适用各种工况等问题。

发明内容

[0009] 本发明的目的首先在于提供一种蜂窝式铈锆钛基脱硝催化剂的制备方法,该方法包括如下步骤:

[0010] ①制备泥料

[0011] 将二氧化钛、木浆、玻璃纤维、粘结剂、硬脂酸、主成型剂、水、活性组分溶液混合,调节 pH 值为 7 ~ 13,得到催化剂泥料;

[0012] ②过滤预挤

[0013] 将泥料进行陈腐,陈腐好的泥料进行过滤,过滤好的泥料放入预挤机中进行预挤出,并将预挤出后的泥料再进行陈腐;

[0014] ③制备脱硝泥坯:

[0015] 将过滤预挤后的泥料加入真空挤出机进行挤压成型,得到蜂窝状坯体,进行干燥;

[0016] ④焙烧

[0017] 将干燥坯体置于电炉内焙烧,得到脱硝催化剂。

[0018] 本发明的蜂窝式铈锆钛基脱硝催化剂以二氧化钛作为载体,以氧化铈和氧化锆作为活性组分;活性组分占二氧化钛载体的质量百分比为 1 ~ 20%;Ce/Zr 摩尔比为 1 : 0.1 ~ 1;

[0019] 其中氧化铈前驱体为硝酸铈,氧化锆前驱体为硝酸锆、醋酸锆或氧氯化锆中的一种;

[0020] 其中所述的活性组分溶液为氧化铈前驱体和氧化锆前驱体(二者合称为铈锆复合氧化物前驱体)溶于水而成,具体的说是由硝酸铈与硝酸锆、醋酸锆或氧氯化锆中的一种溶于水中,60 ~ 90°C 下反应而成;水与铈锆复合氧化物前驱体的质量比为 1 : 0.5 ~ 1.5;

[0021] 其中二氧化钛为锐钛矿型,粘结剂为田菁粉或聚氧乙烯,主成型剂为二氧化硅或硼酸;二氧化钛、木浆、玻璃纤维、粘结剂、硬脂酸、主成型剂、水的质量比为 : 1 : 0.1 ~ 5 : 3 ~ 15 : 0.1 ~ 6 : 0.1 ~ 5 : 0.5 ~ 7 : 40 ~ 70。

[0022] 步骤②中,过滤前泥料陈腐时间为 12 ~ 24h,预挤出后泥料陈腐时间为 24 ~ 48h;

[0023] 步骤③中,真空挤出机的真空度为 0.5 ~ 1.0MPa,挤出压力为 2 ~ 6.5MPa;

[0024] 步骤③中,对坯体进行干燥的方式为蒸汽干燥;干燥时将蜂窝状坯体装入同等规格的透气性纸箱,透气性纸箱的透湿度为 $1000 \sim 6000 \text{g/m}^2 \times 24 \text{hr}$;干燥时温度控制在 30 ~ 80°C,湿度控制在 20 ~ 40%,干燥时间为 5 ~ 15 天;

[0025] 步骤④中,焙烧温度为 400 ~ 600°C,焙烧时间为 1 ~ 16h。

[0026] 本发明还提供了由上述方法制备的蜂窝式铈锆钛基脱硝催化剂。

[0027] 本发明的蜂窝式无钒铈锆钛基脱硝催化剂,采用二氧化钛作为载体,铈锆复合氧化物作为活性组分,添加木浆、玻璃纤维、粘结剂、硬脂酸、主成型剂作为助剂,经真空挤出、过滤预挤、干燥,焙烧得到脱硝催化剂成品。该催化剂无毒环保,在 150 ~ 420°C 温度窗口对锅炉烟气 NO_x 脱除率可达到 90%。

[0028] 具体来说,本发明产生了以下技术效果:

[0029] ①本发明采用铈锆复合氧化物代替了传统采用的 V₂O₅ 作为活性组分,制得的催化

剂无毒环保,解决了催化剂生产和使用过程中产生严重污染的问题。②本发明制得的催化剂,拓宽了催化剂适用的温度窗口,在 150 ~ 420℃温度窗口内均可达到 90%以上的脱硝率。③本发明制备的催化剂采用 ZrO_2 、 CeO_2 作为活性组分,增加了催化剂的稳定性和储氧能力,提高了催化剂的活性。本发明得到的脱硝催化剂处理模拟火电厂烟气净化试验表明,烟气中通入水汽和二氧化硫后,催化剂的脱硝活性没有明显下降。

[0030] 附表说明

[0031] 表 1 模拟测定的火电厂烟气成分

[0032] 表 2 实施例 1、2、3、4、5、6 所制备的催化剂在不同温度下对 NO 的去除率

[0033] 表 3 实施例 2、5、6 所制备的催化剂二氧化硫影响下在不同温度下对 NO 的去除率

[0034] 表 4 实施例 2、5、6 所制备的催化剂水蒸气影响下在不同温度下对 NO 的去除率

具体实施方式

[0035] 实施例 1

[0036] 称取 50Kg 硝酸铈、30Kg 硝酸锆,加 100Kg 去离子水,80℃溶解成为活性组分溶液。将 600Kg 二氧化钛、2Kg 木浆、35.5Kg 玻璃纤维、6.5Kg 田菁粉、4.2Kg 硬脂酸、9.125Kg 气相二氧化硅、350Kg 去离子水同上述活性组分溶液放入混料机中混合,混料过程中向泥料中添加氨水,调节泥料 pH 为 9.2。然后,将所得泥料陈腐 12h 后放入过滤机中进行过滤,过滤后的泥料放入预挤机中进行预挤出。预挤后的泥料陈腐 24h 后加入到真空挤出机中进行挤压成型,真空挤出机的真空度为 0.5MPa,挤出压力为 3.5MPa,得到蜂窝状坯体。之后,将坯体装入透湿度为 $2000g//m^2 \times 24hr$ 的透气性纸箱中,在 50℃温度下进行干燥 10 天,催化剂湿度控制为 29%。最后将干燥后催化剂放入电炉中在 500℃温度下焙烧 12h,得到催化剂成品,标记为 1#。

[0037] 制备得到的 1# 脱硝催化剂产品尺寸为 150mm×150mm×872mm,催化剂内孔孔径 7.21mm,内壁壁厚为 0.91mm,外壁壁厚为 1.42mm。脱硝催化剂所含活性成分为铈锆复合氧化物,其占的重量比例为 4.2%。产品的密度为 450g/l,用于测定的模拟火电厂烟气成分见表 1,在不同温度下对氮氧化物去除率见表 2。

[0038] 实施案例 2

[0039] 称取 50Kg 硝酸铈、41.7Kg 硝酸锆,加 115Kg 去离子水,80℃溶解后作为活性组分溶液待用。将 600Kg 二氧化钛、2Kg 木浆、35.5Kg 玻璃纤维、6.5Kg 田菁粉、4.2Kg 硬脂酸、9.125Kg 气相二氧化硅、350Kg 去离子水同上述活性组分溶液放入混料机中混合,混料过程中向泥料中添加氨水,调节泥料 pH 为 9.2。然后,将所得泥料陈腐 12h 后放入过滤机中进行过滤,过滤后的泥料放入预挤机中进行预挤出。预挤后的泥料陈腐 24h 后加入到真空挤出机中进行挤压成型,真空挤出机的真空度为 0.5MPa,挤出压力为 3.5MPa,得到蜂窝状坯体。之后,将坯体装入透湿度为 $2000g//m^2 \times 24hr$ 的透气性纸箱中,在 50℃温度下进行干燥 10 天,催化剂湿度控制为 29%。最后将干燥后催化剂放入电炉中在 500℃温度下焙烧 12h,得到催化剂成品,标记为 2#。

[0040] 制备得到的 2# 脱硝催化剂产品尺寸为 150mm×150mm×872mm,催化剂内孔孔径 7.18mm,内壁壁厚为 0.92mm,外壁壁厚为 1.43mm。脱硝催化剂所含活性成分为铈锆复合氧化物,其占的重量比例为 4.9%。产品的密度为 452g/l,用于测定的模拟火电厂烟气成分见

表 1, 在不同条件和温度下对氮氧化物去除率见表 2、3、4。

[0041] 实施案例 3

[0042] 称取 50Kg 硝酸铈、41.7Kg 硝酸锆, 加 115Kg 去离子水, 80℃ 溶解作为活性组分溶液待用。将 600Kg 二氧化钛、2Kg 木浆、35.5Kg 玻璃纤维、6.5Kg 田菁粉、4.2Kg 硬脂酸、9.125Kg 气相二氧化硅、350Kg 去离子水同上述活性组分溶液放入混料机中混合, 混料过程中向泥料中添加氨水, 调节泥料 pH 为 11。然后, 将所得泥料陈腐 12h 后放入过滤机中进行过滤, 过滤后的泥料放入预挤机中进行预挤出。预挤后的泥料陈腐 24h 后加入到真空挤出机中进行挤压成型, 真空挤出机的真空度为 0.5MPa, 挤出压力为 3.5MPa, 得到蜂窝状坯体。之后, 将坯体装入透湿度为 $2000\text{g}/\text{m}^2 \times 24\text{hr}$ 的透气性纸箱中, 在 50℃ 温度下进行干燥 10 天, 催化剂湿度控制为 29%。最后将干燥后催化剂放入电炉中在 500℃ 温度下焙烧 12h, 得到催化剂成品, 标记为 3#。

[0043] 制备得到的 3# 脱硝催化剂产品尺寸为 $150\text{mm} \times 150\text{mm} \times 872\text{mm}$, 催化剂内孔孔径 7.19mm, 内壁壁厚为 0.90mm, 外壁壁厚为 1.39mm。脱硝催化剂所含活性成分为铈锆复合氧化物, 其占的重量比例为 5.7%。产品的密度为 451g/l, 用于测定的模拟火电厂烟气成分见表 1, 在不同温度下对氮氧化物去除率见表 2。

[0044] 实施案例 4

[0045] 称取 50Kg 硝酸铈、41.7Kg 硝酸锆, 加 115Kg 去离子水, 80℃ 溶解作为活性组分溶液待用。将 600Kg 二氧化钛、0.6Kg 木浆、20Kg 玻璃纤维、6.5Kg 聚氧乙烯、1.8Kg 硬脂酸、15Kg 硼酸、300Kg 去离子水同上述活性组分溶液放入混料机中混合, 混料过程中向泥料中添加氨水, 调节泥料 pH 为 9.2。然后, 将所得泥料陈腐 12h 后放入过滤机中进行过滤, 过滤后的泥料放入预挤机中进行预挤出。预挤后的泥料陈腐 24h 后加入到真空挤出机中进行挤压成型, 真空挤出机的真空度为 0.5MPa, 挤出压力为 3.5MPa, 得到蜂窝状坯体。之后, 将坯体装入透湿度为 $2000\text{g}/\text{m}^2 \times 24\text{hr}$ 的透气性纸箱中, 在 50℃ 温度下进行干燥 10 天, 催化剂湿度控制为 29%。最后将干燥后催化剂放入电炉中在 500℃ 温度下焙烧 12h, 得到催化剂成品, 标记为 4#。

[0046] 制备得到的 4# 脱硝催化剂产品尺寸为 $150\text{mm} \times 150\text{mm} \times 872\text{mm}$, 催化剂内孔孔径 7.21mm, 内壁壁厚为 0.90mm, 外壁壁厚为 1.42mm。脱硝催化剂所含活性成分为铈锆复合氧化物, 其占的重量比例为 5.0%。产品的密度为 450g/l, 用于测定的模拟火电厂烟气成分见表 1, 在不同条件和温度下对氮氧化物去除率见表 2、3、4。

[0047] 实施案例 5

[0048] 称取 50Kg 硝酸铈、34.1Kg 氧氯化锆, 加 105Kg 去离子水, 80℃ 溶解作为活性组分溶液待用。将 600Kg 二氧化钛、2Kg 木浆、35.5Kg 玻璃纤维、6.5Kg 田菁粉、4.2Kg 硬脂酸、9.125Kg 气相二氧化硅、350Kg 去离子水同上述活性组分溶液放入混料机中混合, 混料过程中向泥料中添加氨水, 调节泥料 pH 为 9.2。然后, 将所得泥料陈腐 12h 后放入过滤机中进行过滤, 过滤后的泥料放入预挤机中进行预挤出。预挤后的泥料陈腐 24h 后加入到真空挤出机中进行挤压成型, 真空挤出机的真空度为 0.5MPa, 挤出压力为 3.5MPa, 得到蜂窝状坯体。之后, 将坯体装入透湿度为 $2000\text{g}/\text{m}^2 \times 24\text{hr}$ 的透气性纸箱中, 在 50℃ 温度下进行干燥 10 天, 催化剂湿度控制为 29%。最后将干燥后催化剂放入电炉中在 500℃ 温度下焙烧 12h, 得到催化剂成品, 标记为 5#。

[0049] 制备得到的 5# 脱硝催化剂产品尺寸为 150mm×150mm×872mm, 催化剂内孔孔径 7.21mm, 内壁壁厚为 0.91mm, 外壁壁厚为 1.42mm。脱硝催化剂所含活性成分为铈锆复合氧化物, 其占的重量比例为 5.05%。产品的密度为 450g/l, 用于测定的模拟火电厂烟气成分见表 1, 在不同条件和温度下对氮氧化物去除率见表 2、3、4。

[0050] 实施案例 6

[0051] 称取 50Kg 硝酸铈、34.6Kg 醋酸锆, 加 106Kg 去离子水, 80℃ 溶解作为活性组分溶液待用。将 600Kg 二氧化钛、2Kg 木浆、35.5Kg 玻璃纤维、6.5Kg 田菁粉、4.2Kg 硬脂酸、9.125Kg 气相二氧化硅、350Kg 去离子水同上述活性组分溶液放入混料机中混合, 混料过程中向泥料中添加氨水, 调节泥料 pH 为 9.2。然后, 将所得泥料陈腐 12h 后放入过滤机中进行过滤, 过滤后的泥料放入预挤机中进行预挤出。预挤后的泥料陈腐 24h 后加入到真空挤出机中进行挤压成型, 真空挤出机的真空度为 0.5MPa, 挤出压力为 3.5MPa, 得到蜂窝状坯体。之后, 将坯体装入透湿度为 2000g//m²×24hr 的透气性纸箱中, 在 50℃ 温度下进行干燥 10 天, 催化剂湿度控制为 29%。最后将干燥后催化剂放入电炉中在 500℃ 温度下焙烧 12h, 得到催化剂成品, 标记为 6#。

[0052] 制备得到的 6# 脱硝催化剂产品尺寸为 150mm×150mm×872mm, 催化剂内孔孔径 7.21mm, 内壁壁厚为 0.91mm, 外壁壁厚为 1.42mm。脱硝催化剂所含活性成分为铈锆复合氧化物, 其占的重量比例为 4.92%。产品的密度为 452g/l, 用于测定的模拟火电厂烟气成分见表 1, 在不同条件和温度下对氮氧化物去除率见表 2、3、4。

[0053] 表 1 模拟测定的火电厂烟气成分

[0054]

气体	NO	NH ₃	SO ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂
体积分数%	0 ~ 0.10	0 ~ 0.10	0.02 ~ 0.08	15.00	5.00	94.75

[0055] 表 2 催化剂在不同温度下的氮氧化物的去除率

[0056]

催化剂 编号	空速/ h ⁻¹	NH ₃ / NOx	氮氧化 物浓度 /ppm	各温度下的氮氧化物去除率%						
				120 ℃	150 ℃	200 ℃	250 ℃	300 ℃	370 ℃	450 ℃
1#	10000	1:1	1000	87.5	89.6	90.2	90.3	91.7	92.0	90.1
2#	10000	1:1	1000	89.9	91.2	92.1	92.9	93.4	94.5	92.3
3#	10000	1:1	1000	85.9	87.1	88.2	88.4	89.5	90.3	88.4
4#	10000	1:1	1000	84.5	87.7	89.0	88.2	89.8	90.4	88.6
5#	10000	1:1	1000	91.5	92.4	92.8	93.6	93.9	95.9	93.5
6#	10000	1:1	1000	90.2	91.3	93.5	93.7	92.5	94.4	92.3

[0057] 测试条件: 空速 10000h⁻¹, NH₃/NOx = 1, 1000ppmNO, 5vol% O₂, 以 N₂ 为载气。

[0058] 表 3 催化剂在 SO₂ 影响下在不同温度下的氮氧化物去除率

[0059]

催化 剂 编号	空速/ h ⁻¹	NH ₃ / NO _x	二氧化 硫浓度 /ppm	氮氧化 物浓度 /ppm	各温度下的氮氧化物去除率%						
					120 ℃	150 ℃	200 ℃	250 ℃	300 ℃	370 ℃	450 ℃
2#	10000	1:1	600	1000	80.1	80.7	81.2	81.4	82.5	81.4	79.9
5#	10000	1:1	600	1000	81.1	81.30	82.2	83.5	83.4	85.3	82.4
6#	10000	1:1	600	1000	80.1	81.3	82.4	82.6	82.3	81.9	81.2

[0060] 测试条件:空速 10000h⁻¹, NH₃/NO_x = 1, 1000ppmNO, 5vol% O₂, 600ppmSO₂, 以 N₂ 为载气

[0061] 表 4 催化剂在 H₂O 影响下在不同温度下的氮氧化物去除率

[0062]

催化 剂 编号	空速/ h ⁻¹	NH ₃ / NO _x	水蒸气 含量 /vol%	氮氧化 物浓度 /ppm	各温度下的氮氧化物去除率%						
					120 ℃	150 ℃	200 ℃	250 ℃	300 ℃	370 ℃	450 ℃
2#	10000	1:1	15	1000	89.7	90.2	91.5	92.5	93.4	94.2	92.0
5#	10000	1:1	15	1000	91.2	92.1	92.5	93.0	93.7	95.8	92.9
6#	10000	1:1	15	1000	90.1	90.5	92.8	93.5	92.7	94.8	92.1

[0063] 测试条件:空速 10000h⁻¹, NH₃/NO_x = 1, 1000ppmNO, 5vol% O₂, 15vol% H₂O, 以 N₂ 为载气。