



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105435776 A

(43) 申请公布日 2016.03.30

(21) 申请号 201410410246.6

(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 23/30(2006.01)

B01D 53/56(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种蜂窝式铈钨钨钛基脱硝催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种蜂窝式铈钨钨钛基脱硝催化剂及其制备方法,本发明的蜂窝式铈钨钨钛基脱硝催化剂是通过制备钛钨粉、制备活性组分溶液、制备泥料、过滤预挤、制备脱硝泥坯和焙烧得到。本发明的脱硝催化剂具有较佳的脱硝活性和抗水耐硫性能。

1. 一种蜂窝式铈锆钨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

将钛钨粉、木浆、玻璃纤维、粘结剂、硬脂酸、主成型剂、水以及活性组分溶液放入混料机中混合,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,并将预挤后的泥料进行陈腐;

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所述的蜂窝式铈锆钨钛基脱硝催化剂的制备方法,

其中,催化剂以钛钨粉作为载体,以氧化铈、氧化锆作为活性组分;活性组分占钛钨粉载体的质量分数为1~20%;Ce/Zr摩尔比为1:0.1~1;

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;

其中,步骤①中,钛钨粉是通过如下方法制备得到的:

将偏钨酸铵,加入到水中,配制成偏钨酸铵水溶液;然后将柠檬酸作为助溶分散剂,加入到偏钨酸铵水溶液中,得到混合溶液,然后将钛白粉加入到上述混合溶液中得到悬浮液,悬浮液经干燥、焙烧后,得到钛钨粉;其中钛白粉为锐钛矿型,偏钨酸铵和钛白粉的质量比为5~10:90~95;所述偏钨酸铵水溶液的质量百分比浓度为1~10%;柠檬酸的加入量为偏钨酸铵水溶液质量的0.5~5%;悬浮液的干燥温度为60~120℃,干燥时间为10~30h,焙烧温度为400~650℃,焙烧时间为5~10h;

活性组分溶液是按照如下方法制备得到的:

在60~90℃温度下,将氧化铈前驱体和氧化锆前驱体混合溶于水中,配制活性组分溶液;其中水与铈锆复合氧化物前驱体的质量比为1:0.5~1.5;

粘结剂为田菁粉或聚氧乙烯,主成型剂为二氧化硅或硼酸;钛钨粉、木浆、玻璃纤维、粘结剂、硬脂酸、主成型剂和水的质量比例为1:0.1~5:3~15:0.1~6:0.1~5:0.5~7:40~70;泥料制备过程中添加氨水,调节泥料pH值为7~13

步骤②中,过滤前泥料陈腐时间为12~24h,预挤后泥料陈腐时间为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2~6.5KPa。

干燥方式为蒸汽干燥;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1000~6000g/m²×24hr;干燥时温度控制在30~60℃,湿度控制在20~29%,干燥时间为5~15天;

步骤④中,煅烧温度为400~600℃,煅烧时间为1~16h。

3. 由权利要求1或2所述方法制备得到的蜂窝式铈锆钨钛基脱硝催化剂。

一种蜂窝式铈锆钨钛基脱硝催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂技术领域,具体涉及一种蜂窝式铈锆钨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,不能同各种工况相适应。

[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,不能适用于各种工况。

[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] 本发明首先提供了一种蜂窝式铈锆钨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] 将钛钨粉、木浆、玻璃纤维、粘结剂、硬脂酸、主成型剂、水以及活性组分前驱体溶液放入混料机中混合,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,并将预挤后的泥料进行陈腐;

[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钨钛基脱硝催化剂以钛钨粉作为载体,以氧化铈、氧化锆作为活性组分;活性组分占钛钨粉载体的质量分数为 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或醋酸锆或氧氯化锆;

[0020] 钛钨粉是通过如下方法制备得到的:

[0021] 将偏钨酸铵,加入到水中,配制成偏钨酸铵水溶液;然后将柠檬酸作为助溶分散剂,加入到偏钨酸铵水溶液中,得到混合溶液,然后将钛白粉加入到上述混合溶液中得到悬浮液,悬浮液经干燥、焙烧后,得到钛钨粉;其中钛白粉为锐钛矿型,偏钨酸铵和钛白粉的质量比为 5 ~ 10 : 90 ~ 95;所述偏钨酸铵水溶液的质量百分比浓度为 1 ~ 10%;柠檬酸的加入量为偏钨酸铵水溶液质量的 0.5 ~ 5%;悬浮液的干燥温度为 60 ~ 120°C,干燥时间为 10 ~ 30h,焙烧温度为 400 ~ 650°C,焙烧时间为 5 ~ 10h;

[0022] 活性组分溶液是按照如下方法制备得到的:

[0023] 在 60 ~ 90°C 温度下,将氧化铈前驱体与氧化锆前驱体(二者合称为铈锆复合氧化物前驱体)混合溶于水中,;其中水与铈锆复合氧化物前驱体质量比为 1 : 0.5 ~ 1.5;。

[0024] 步骤①中,粘结剂为田菁粉或聚氧乙烯,主成型剂为二氧化硅或硼酸;钛钨粉、木浆、玻璃纤维、粘结剂、硬脂酸、主成型剂和水的重量比例为 1 : 0.1 ~ 5 : 3 ~ 15 : 0.1 ~ 6 : 0.1 ~ 5 : 0.5 ~ 7 : 40 ~ 70;泥料制备过程中添加氨水,调节泥料 pH 值为 7 ~ 13

[0025] 步骤②中,过滤前泥料陈腐时间为 12 ~ 24h,预挤后泥料陈腐时间为 24 ~ 48h;

[0026] 步骤③中,真空挤出机的真空度为 0.5 ~ 1.0MPa,挤出压力为 2 ~ 6.5KPa。

[0027] 干燥方式为蒸汽干燥;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 ~ 6000g/m² × 24hr;干燥时温度控制在 30 ~ 60°C,湿度控制在 20 ~ 29%,干燥时间为 5 ~ 15 天;

[0028] 步骤④中,煅烧温度为 400 ~ 600°C,煅烧时间为 1 ~ 16h。

[0029] 本发明还提供了由上述方法制备得到的蜂窝式铈锆钨钛基脱硝催化剂。

[0030] 本发明的一种蜂窝式铈锆钨钛基脱硝催化剂,采用钛钨粉作为载体,铈锆复合氧

化物代替传统商用的 V_2O_5 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 $150 \sim 420^\circ\text{C}$ 温度窗口对锅炉烟气 NO_x 脱除率可达到 90%。

[0031] 具体来说,本发明产生了以下技术效果:

[0032] ①本发明采用铈锆复合氧化物代替了传统采用的 V_2O_5 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 $150 \sim 420^\circ\text{C}$ 温度窗口内均可达到 90% 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,提高了催化剂活性。④本发明制备的催化剂添加 WO_3 作为助剂,增加了催化的热稳定性和耐硫性能。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,催化剂具有较佳的脱硝活性和抗水耐硫性能。

具体实施方式

[0033] 实施例 1

[0034] 将 50Kg 偏钨酸铵加入到去离子水中,配制成质量百分数为 5% 的偏钨酸铵水溶液;然后将 5Kg 柠檬酸作为助溶分散剂加入到偏钨酸铵水溶液中,得到混合溶液,之后将 950Kg 钛白粉加入到上述混合溶液中得到悬浮液,悬浮液经 60°C 干燥 12h、 500°C 焙烧 6h 后,得到钛钨粉备用。称取 50Kg 硝酸铈、30Kg 硝酸锆,加 100Kg 去离子水, 80°C 溶解作为活性组分溶液待用。取 600Kg 上述制备好的钛钨粉、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 4.5MPa,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°C 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°C 温度下焙烧 12h,得到催化剂成品,标记为 1#。

[0035] 制备得到的 1# 脱硝催化剂产品尺寸为 $150\text{mm} \times 150\text{mm} \times 629\text{mm}$,催化剂内孔孔径 5.71mm,内壁壁厚为 1.00mm,外壁壁厚为 1.72mm。1# 脱硝催化剂所含活性成分为铈锆复合氧化物和三氧化钨,其占的重量百分比分别为 4.1%、4.2%。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。

[0036] 实施例 2

[0037] 将 50Kg 偏钨酸铵加入到去离子水中,配制成质量百分数为 5% 的偏钨酸铵水溶液;然后将 5Kg 柠檬酸作为助溶分散剂加入到偏钨酸铵水溶液中,得到混合溶液,之后将 950Kg 钛白粉加入到上述混合溶液中得到悬浮液,悬浮液经 60°C 干燥 12h、 500°C 焙烧 6h 后,得到钛钨粉备用。称取 50Kg 硝酸铈、41.7Kg 硝酸锆,加 115Kg 去离子水, 80°C 溶解作为活性组分溶液待用。取 600Kg 上述制备好的钛钨粉、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 4.5MPa,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°C 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°C 温度下焙烧 12h,得到催化剂成品,标记为 2#。

[0038] 制备得到的 2# 脱硝催化剂产品尺寸为 $150\text{mm} \times 150\text{mm} \times 629\text{mm}$,催化剂内孔孔径 5.69mm,内壁壁厚为 0.98mm,外壁壁厚为 1.72mm。2# 脱硝催化剂所含活性成分为铈钴复合氧化物和三氧化钨,其占的重量百分比分别为 4.89%、4.08%。产品的密度为 453g/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。

[0039] 实施例 3

[0040] 将 50Kg 偏钨酸铵加入到去离子水中,配制成质量百分数为 5% 的偏钨酸铵水溶液;然后将 5Kg 柠檬酸作为助溶分散剂加入到偏钨酸铵水溶液中,得到混合溶液,之后将 950Kg 钛白粉加入到上述混合溶液中得到悬浮液,悬浮液经 60°C 干燥 12h、 500°C 焙烧 6h 后,得到钛钨粉备用。称取 50Kg 硝酸铈、41.7Kg 硝酸钴,加 115Kg 去离子水, 80°C 溶解作为活性组分溶液待用。取 600Kg 上述制备好的钛钨粉、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 4.5MPa,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°C 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 700°C 温度下焙烧 12h,得到催化剂成品,标记为 3#。

[0041] 制备得到的 3# 脱硝催化剂产品尺寸为 $150\text{mm} \times 150\text{mm} \times 629\text{mm}$,催化剂内孔孔径 5.70mm,内壁壁厚为 1.02mm,外壁壁厚为 1.68mm。3# 脱硝催化剂所含活性成分为铈钴复合氧化物和三氧化钨,其占的重量比例分别为 4.92%、4.13%。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,在不同条件和温度下对氮氧化物去除率见表 2。

[0042] 实施例 4

[0043] 将 50Kg 偏钨酸铵加入到去离子水中,配制成质量百分数为 5% 的偏钨酸铵水溶液;然后将 5Kg 柠檬酸作为助溶分散剂加入到偏钨酸铵水溶液中,得到混合溶液,之后将 950Kg 钛白粉加入到上述混合溶液中得到悬浮液,悬浮液经 60°C 干燥 12h、 500°C 焙烧 6h 后,得到钛钨粉备用。称取 50Kg 硝酸铈、41.7Kg 硝酸钴,加 115Kg 去离子水, 80°C 溶解作为活性组分溶液待用。取 600Kg 上述制备好的钛钨粉、0.6Kg 木浆、20Kg 玻璃纤维、6.5Kg 聚乙烯、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°C 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°C 温度下焙烧 12h,得到催化剂成品,标记为 4#。

[0044] 制备得到的 4# 脱硝催化剂产品尺寸为 $150\text{mm} \times 150\text{mm} \times 629\text{mm}$,催化剂内孔孔径

5.70mm, 内壁壁厚为 1.02mm, 外壁壁厚为 1.68mm。4# 脱硝催化剂所含活性成分为铈锆复合氧化物和三氧化钨, 其占的重量比例分别为 4.95%、4.18%。产品的密度为 453g/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。

[0045] 实施例 5

[0046] 将 50Kg 偏钨酸铵加入到去离子水中, 配制成质量百分数为 5% 的偏钨酸铵水溶液; 然后将 5Kg 柠檬酸作为助溶分散剂加入到偏钨酸铵水溶液中, 得到混合溶液, 之后将 950Kg 钛白粉加入到上述混合溶液中得到悬浮液, 悬浮液经 60℃ 干燥 12h、500℃ 焙烧 6h 后, 得到钛钨粉备用。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。取 600Kg 上述制备好的钛钨粉、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#。

[0047] 制备得到的 5# 脱硝催化剂产品尺寸为 150mm×150mm×629mm, 催化剂内孔孔径 5.70mm, 内壁壁厚为 1.01mm, 外壁壁厚为 1.69mm。5# 脱硝催化剂所含活性成分为铈锆复合氧化物和三氧化钨, 其占的重量比例分别为 4.98%、4.15%。产品的密度为 457g/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。

[0048] 实施例 6

[0049] 将 50Kg 偏钨酸铵加入到去离子水中, 配制成质量百分数为 5% 的偏钨酸铵水溶液; 然后将 5Kg 柠檬酸作为助溶分散剂加入到偏钨酸铵水溶液中, 得到混合溶液, 之后将 950Kg 钛白粉加入到上述混合溶液中得到悬浮液, 悬浮液经 60℃ 干燥 12h、500℃ 焙烧 6h 后, 得到钛钨粉备用。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。取 600Kg 上述制备好的钛钨粉、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 6#。

[0050] 制备得到的 6# 脱硝催化剂产品尺寸为 150mm×150mm×629mm, 催化剂内孔孔径 5.68mm, 内壁壁厚为 0.98mm, 外壁壁厚为 1.69mm。6# 脱硝催化剂所含活性成分为铈锆复合氧化物和三氧化钨, 其占的重量比例分别为 5.01%、4.21%。产品的密度为 455g/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。

[0051] 表 1 模拟测定的火电厂烟气成分

[0052]

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

[0053] 表 2 催化剂在不同温度下的氮氧化物的去除率

[0054]

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 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	370 °C	450 °C
1#	10000	1:1	1000	89.1	90.2	91.3	92.5	92.3	93.5	90.9
2#	10000	1:1	1000	90.1	91.5	92.4	93.2	93.6	94.8	92.5
3#	10000	1:1	1000	86.7	88.1	89.3	89.5	90.2	91.1	89.7
4#	10000	1:1	1000	85.3	88.8	90.1	89.0	90.4	91.1	89.2
5#	10000	1:1	1000	92.1	93.7	94.6	95.3	95.8	97.9	95.4
6#	10000	1:1	1000	91.1	92.5	94.4	94.8	93.9	95.8	93.2

[0055] 测试条件:空速 10000h⁻¹, NH₃/NOx = 1, 1000ppmNO, 5vol% O₂, 以 N₂ 为载气。

[0056] 表 3 催化剂在 SO₂ 影响下在不同温度下的氮氧化物去除率

[0057]

催化 剂 编号	空速/ h ⁻¹	NH ₃ / NOx	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 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	370 °C	450 °C
2#	10000	1:1	600	1000	89.5	89.9	91.8	92.5	93.1	94.0	91.7
5#	10000	1:1	600	1000	91.1	92.0	92.3	92.9	93.4	95.7	92.6
6#	10000	1:1	600	1000	89.7	90.1	92.1	93.2	92.3	94.3	91.8

[0058] 测试条件:空速 10000h⁻¹, NH₃/NOx = 1, 1000ppmNO, 5vol% O₂, 600ppmSO₂, 以 N₂ 为载气

[0059] 表 4 催化剂在 H₂O 影响下在不同温度下的氮氧化物去除率

[0060]

催化 剂 编号	空速/ h ⁻¹	NH ₃ /NOx	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 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	370 °C	450 °C
2#	10000	1:1	15	1000	89.9	90.5	90.7	91.5	91.2	92.0	90.0
5#	10000	1:1	15	1000	91.0	91.3	92.1	93.5	93.3	95.2	92.6
6#	10000	1:1	15	1000	90.1	91.1	92.3	92.6	92.8	92.3	91.1

[0062] 测试条件:空速 10000h⁻¹, NH₃/NOx = 1, 1000ppmNO, 5vol% O₂, 15vol% H₂O, 以 N₂ 为载气。