



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105817220 B

(45)授权公告日 2019.06.11

(21)申请号 201610284289.3

B01D 53/86(2006.01)

(22)申请日 2016.05.03

B01D 53/56(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105817220 A

(56)对比文件

CN 102500359 A,2012.06.20,

CN 102974340 A,2013.03.20,

US 8735318 B2,2014.05.27,

CN 102500359 A,2012.06.20,

(43)申请公布日 2016.08.03

(73)专利权人 展宗城

地址 035200 山西省吕梁市岚县东村镇东二街58号

审查员 程远梅

(72)发明人 展宗城 李凯 展宗刚 杨艳林

(74)专利代理机构 北京棘龙知识产权代理有限公司

11740

代理人 戴丽伟

(51)Int.Cl.

B01J 23/28(2006.01)

B01J 23/30(2006.01)

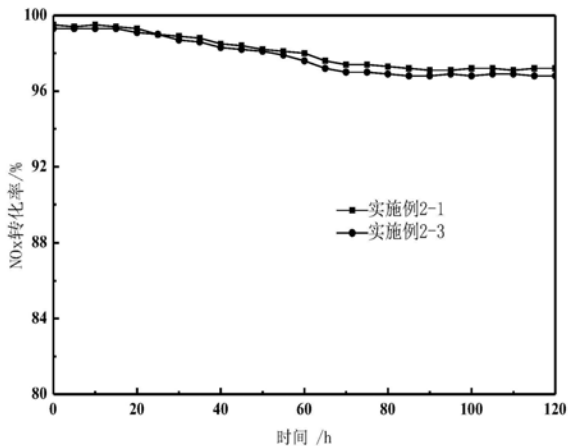
权利要求书3页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

一种稀土改性的抗硫低温SCR催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种稀土改性的抗硫低温SCR催化剂及其制备方法,所述催化剂由载体、活性组分和改性助剂组分组成,所述催化剂的制备方法包括:(1)催化剂粉末制备;(2)泥料处理及成型。本发明掺杂一定量的稀土氧化物,增加了催化剂表面的酸性位强度和数量,提高催化剂低温活性,拓宽了温度窗口,催化剂在在170-400℃范围内对NOx的去除率保持在95%以上,拓宽了脱硝技术的应用领域。同时,催化剂的生产原料易得、制备过程简单,容易实现工业化生产和市场推广。



1. 一种稀土改性的抗硫低温SCR催化剂的制备方法,所述催化剂包括载体、活性组分和改性助剂组分,所述载体为 TiO_2 ,所述活性组分包括 V_2O_5 以及 MoO_3 或 WO_3 ,所述改性助剂组分为稀土金属氧化物;所述催化剂中,所述载体含量为70-90wt%,所述活性组分相对于载体的负载量为 V_2O_5 为0.1-5wt%以及 WO_3 为1.0-15wt%或者 MoO_3 为1.0-15wt%,所述改性助剂组分相对于所述载体的负载量为1-20wt%,所述稀土金属氧化物包括La、Ce、Pr、Nd或Y的氧化物中的一种或多种;所述制备方法包括如下步骤:

S1制备催化剂粉末:

S101在反应釜中加入去离子水加热至40-80℃,加入草酸或柠檬酸搅拌20-30min至完全溶解,加入 V_2O_5 的活性组分前驱体粉末和 WO_3 或 MoO_3 的活性组分前驱体粉末,在40-80℃条件下搅拌10-60min,得到活性组分浸渍溶液;所述 V_2O_5 与草酸或柠檬酸的摩尔比均为1:(0.8-4);

S102向步骤S101中得到的活性组分浸渍溶液中加入 TiO_2 粉末,在40-80℃温度下搅拌10-60min后得到黏稠状浆液,将该黏稠状浆液搅拌、超声分散1-3h得到催化剂料浆;

S103将步骤S102中得到的催化剂料浆在200-300℃干燥2-12h,破碎后在300-600℃焙烧2-8h,自然冷却至室温,粉碎至100-300目得到催化剂粉末;

S2泥料处理及催化剂成型:

S201将S103得到的催化剂粉末预备,并预备固体成型剂,所述固体成型剂的总质量为催化剂粉末质量的5-20wt%,将所述催化剂粉末和占固体成型剂的总质量65-80%固体成型剂加入到混料机中,混合0.5-2.0h得到混合粉体,然后加入液态成型剂和改性助剂溶液,湿捏混合1.0-4.0h,其中,所述液态成型剂质量为催化剂粉末质量的5-20wt%,所述改性助剂溶液是将改性助剂前驱体溶解到去离子水中,所述去离子水与S103中催化剂粉末的质量比为1:(2-4),

S202向步骤S201中得到的混合物中加入剩余的固体成型剂,湿捏混合1.0-4.0h,得到催化剂泥料,

S203将步骤S202所得催化剂泥料进行催化剂成型得到蜂窝状催化剂,

所述催化剂成型包括真空炼泥、过滤、预挤、陈腐、挤出成型、干燥和焙烧,具体包括如下步骤:

1) 过滤:所述过滤是将S202中得到的催化剂泥料置于过滤机中,利用不锈钢筛网过滤、梳理,除去泥料中杂质;

2) 预挤:对步骤1)中过滤后的泥料进行预挤成型,挤出方形泥块;

3) 陈腐:对步骤2)中预挤所得泥块在25-40℃及湿度为45-90%条件下陈腐12-72h;

4) 成型,对步骤3)中陈腐后泥料经强力挤出机挤出为蜂窝状催化剂坯体;

5) 干燥,对步骤4)中挤出成型后的蜂窝催化剂坯体进行干燥,包括一级干燥和二级干燥,所述一级干燥由室温升高到60-65℃,湿度由90-95%降低至28-35%;所述二级干燥,在45-60℃热空气中干燥24-72h;

6) 焙烧,将步骤5)中经过二级干燥后的催化剂坯体置于网带窑中,在200-650℃焙烧20-40h,得到蜂窝状稀土改性的抗硫低温SCR催化剂。

2. 一种稀土改性的抗硫低温SCR催化剂的制备方法,所述催化剂包括载体、活性组分和改性助剂组分,所述载体为 TiO_2 ,所述活性组分包括 V_2O_5 以及 MoO_3 或 WO_3 ,所述改性助剂组分

为稀土金属氧化物;所述催化剂中,所述载体含量为70-90wt%,所述活性组分相对于载体的负载量为 V_2O_5 为0.1-5wt%以及 WO_3 为1.0-15wt%或者 MoO_3 为1.0-15wt%,所述改性助剂组分相对于所述载体的负载量为1-20wt%,所述稀土金属氧化物包括La、Ce、Pr、Nd或Y的氧化物中的一种或多种;所述制备方法包括如下步骤:

T1制备催化剂粉末:

T101向反应釜中加入去离子水并加热至40-80℃,加入草酸或柠檬酸搅拌20-30min至完全溶解,依次加入 V_2O_5 的活性组分前驱体粉末以及 WO_3 或 MoO_3 的活性组分前驱体粉末及改性助剂前驱体粉末,在40-80℃下搅拌10-60min,得到含有改性助剂组分的活性组分浸渍溶液;所述 V_2O_5 与草酸或柠檬酸的摩尔比均为1:(0.8-4);

T102向步骤T101中得到的含有改性助剂组分的活性组分浸渍溶液中加入 TiO_2 粉末,在40-80℃温度下搅拌10-60min后得到黏稠状浆液,将该黏稠状浆液搅拌、超声分散1-3h得到催化剂料浆;

T103将步骤T102中得到的催化剂料浆在200-300℃干燥2-12h,破碎后在300-600℃焙烧2-8h,自然冷却至室温,粉碎至100-300目得到含有改性助剂组分的催化剂粉末;

T2泥料处理及催化剂成型:

T201将步骤T103所得的含有改性助剂组分的催化剂粉末预备,并预备固体成型剂,所述固体成型剂的总质量为含有改性助剂组分的催化剂粉末质量的5-20wt%,将含有改性助剂组分的催化剂粉末和占固体成型剂的总质量65-80%的固体成型剂加入到混料机中,混合0.5-2.0h得到含有改性助剂组分的混合粉体,然后加入液态成型剂和去离子水,所述去离子水与含有改性助剂组分的催化剂粉末的质量比为1:(2-4),湿捏混合1.0-4.0h,所述液态成型剂质量为含有改性助剂组分的催化剂粉末质量的5-20wt%;

T202向步骤T201中得到的混合物中加入剩余的固体成型剂,湿捏混合1.0-4.0h,得到催化剂泥料,

T203将步骤T202所得催化剂泥料进行催化剂成型得到蜂窝状催化剂,

所述催化剂成型包括真空炼泥、过滤、预挤、陈腐、挤出成型、干燥和焙烧,具体包括如下步骤:

1) 过滤:所述过滤是将T202中得到的催化剂泥料置于过滤机中,利用不锈钢筛网过滤、梳理,除去泥料中杂质;

2) 预挤:对步骤1)中过滤后的泥料进行预挤成型,挤出方形泥块;

3) 陈腐:对步骤2)中预挤所得泥块在25-40℃及湿度为45-90%条件下陈腐12-72h;

4) 成型,对步骤3)中陈腐后泥料经强力挤出机挤出为蜂窝状催化剂坯体;

5) 干燥,对步骤4)中挤出成型后的蜂窝催化剂坯体进行干燥,包括一级干燥和二级干燥,所述一级干燥由室温升高到60-65℃,湿度由90-95%降低至28-35%;所述二级干燥,在45-60℃热空气中干燥24-72h;

6) 焙烧,将步骤5)中经过二级干燥后的催化剂坯体置于网带窑中,在200-650℃焙烧20-40h,得到蜂窝状稀土改性的抗硫低温SCR催化剂。

3. 根据权利要求1或2所述一种稀土改性的抗硫低温SCR催化剂的制备方法,其特征在于,所述固体成型剂包括粘结剂和坯体增强剂,所述粘结剂为甲基纤维素、羟丙甲基纤维素、羧甲基纤维素、纤维素铵、纤维素钠、RP-CHOP功能纤维、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、硬脂酸、

聚氧化乙烯中的一种或几种组合,所述粘结剂在固体成型剂中的含量为35-75wt%;所述坯体增强剂为玻璃纤维、石英砂、低熔点玻璃粉、硅微粉、白炭黑、气相SiO₂、黏土、磷酸铝、磷酸二氢铝和拟薄水铝石中的一种或几种组合,所述坯体增强剂在固体成型剂中的含量为25-65wt%。

4. 根据权利要求3所述一种稀土改性的抗硫低温SCR催化剂的制备方法,其特征在于,所述黏土包括蒙脱石、凹凸棒土、高岭土、海泡石和膨润土中的一种或几种组合。

5. 根据权利要求1或2所述一种稀土改性的抗硫低温SCR催化剂的制备方法,其特征在于,所述的液态成型剂包括一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甘油、油酸、乙二醇、聚乙二醇-400、丙烯酸酯、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、硅溶胶、铝溶胶、硅铝溶胶、钛溶胶、氨水中的一种或多种。

6. 一种通过根据权利要求1至5任一项所述的一种稀土改性的抗硫低温SCR催化剂的制备方法制备的稀土改性的抗硫低温SCR催化剂,其特征在于,所述催化剂包括载体、活性组分和改性助剂组分,所述载体为TiO₂,所述活性组分包括V₂O₅以及MoO₃或WO₃,所述改性助剂组分为稀土金属氧化物;所述催化剂中,所述载体含量为70-90wt%,所述活性组分相对于载体的负载量为V₂O₅为0.1-5wt%以及WO₃为1.0-15wt%或者MoO₃为1.0-15wt%,所述改性助剂组分相对于载体的负载量为1-20wt%;

所述稀土金属氧化物包括La、Ce、Pr、Nd或Y的氧化物中的一种或多种;

所述活性组分由活性组分前驱体制备,所述活性组分前驱体包括V₂O₅相对应的氧化物、无机盐或者有机盐以及WO₃或者MoO₃相对应的氧化物、无机盐或者有机盐;所述改性助剂组分由改性助剂前驱体制备,所述改性助剂前驱体包括与稀土金属La、Ce、Pr、Nd或Y相对应的氧化物、有机盐或无机盐中的一种或多种。

一种稀土改性的抗硫低温SCR催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种稀土改性的抗硫低温SCR催化剂及制备方法,属于大气污染控制和环境催化材料领域,适用于非电力行业锅炉、化工、工艺过程、玻璃、水泥、冶金及酸洗等行业的低温烟气脱硝和含NO_x的工艺废气处理。

背景技术

[0002] 氮氧化物(NO_x)成为当前主要大气污染物,年均千万吨级别的排放量导致大气环境不断恶化,严重威胁人们的生活和健康,影响国民经济的可持续发展。燃煤电站、机动车尾气、以及非电力行业的工业锅炉、化工等行业排废为NO_x的主要排放源。基于中国环境规划院预测,我国NO_x排放量呈上升趋势,逐步位于世界前列。因此,NO_x减排和总量控制是“十二五”和“十三五”大气治理和环境规划的主要目标和重点任务,“十二五”规划要求在“十二五”期间NO_x的排放总量要减少10%以上;在《国民经济和社会发展第十三个五年规划纲要(草案)》中,提出了2016年SO₂和NO_x的排放量分别减少3%的约束性指标,重点地区细颗粒物(PM_{2.5})浓度继续下降。可见,NO_x减排任务仍十分艰巨,对不同行业提出了日趋严格的排放标准。

[0003] 在不同NO_x排放控制技术中,选择性催化还原(SCR)法由于其优异的脱硝效率和选择性,且技术成熟、稳定,成为目前脱硝市场的主流技术。SCR脱硝工艺的核心单元为SCR催化剂,催化剂的性能直接决定系统的脱硝效率、氨逃逸率及运行成本等。当前,脱硝市场以中高温型SCR催化剂为主流,主要用于燃煤电站锅炉的NO_x排放控制,催化剂有V₂O₅-WO₃/TiO₂或V₂O₅-MoO₃/TiO₂体系,活性温度窗口为310~420℃,燃煤电站多采用高温、高尘的布置方式将SCR反应器布置在省煤器和空预器之间,以保证烟气温度处于催化剂的活性温度窗口,获得较高的脱硝效率。中高温型SCR催化剂在低温条件下的脱硝效率明显降低,难以达到要求的性能指标,给SCR技术在低温烟气脱硝工程中的应用带来很大困难。

[0004] 但是,非电力行业锅炉、工艺过程、玻璃、水泥、建材、冶金等行业对NO_x排放总量具有较高的贡献值,与燃煤电站锅炉的排放量相当。但是,上述行业的烟气或废气存在情况复杂、烟气量变化幅度大、SO₂含量高、以及温度低(大多在200℃以下)等特点,如化工行业的工艺废气大多低于100℃,甚至接近室温,给SCR技术的应用带来很大困难。如果直接使用中高温型SCR催化剂,存在很大的技术瓶颈,需要配置复杂的换热系统或改造省煤器,以提高烟气温度。结果大幅度增加能耗、投资和运行费用;此外,影响后续除尘、脱硫工艺,降低了能源利用效率。

[0005] 因此,开发低温高活性、抗SO₂中毒的低温SCR催化剂,对于非电力行业的NO_x排放控制具有重要意义,已成为国内外的研究热点。Yu等(YuJ,GuoF,etal.,Appl.Catal.,B,2010,95(1-2):160~168)以MnO_x为活性组分,利用浸渍法制备了MnO_x/TiO₂低温SCR催化剂,催化剂具有优异的低温活性,但对水蒸汽比较敏感。Lee等(LeeKJ,KumarPA,etal.,Appl.Catal.,B,2013,142-143:705-717)以CeO₂-TiO₂复合材料为载体,利用浸渍法负载V₂O₅等活性组分,制备了V-Ce/TiO₂、Sb-V-Ce/TiO₂催化剂,稀土Ce掺杂可以明显提高催化剂

的活性。Shan等(ShanWB,LiuFD,etal.,Appl.Catal.,B,2012,115-116:100-106)利用共沉淀法制备了Ce-W/TiO₂催化剂,CeO₂的掺杂有助于提高催化剂的低温活性,同时拓宽了催化剂的温度窗口。当Ce和W的摩尔比为1:1时,催化剂在275-450℃条件下具有优异的NH₃-SCR反应活性和N₂的选择性。Chen等(ChenL,LiJH,etal.,J.Phys.Chem.C,2009,113:21177-21184)研究了Ce掺杂对V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂性能的促进作用,结果表明,Ce掺杂有助于提高催化剂表面Brønsted酸性位的强度和数量,提高了催化活性。在0.1%V₂O₅-6%WO₃/TiO₂催化剂中掺杂10%的CeO₂,催化剂在200-400℃及SV=113000h⁻¹条件下对NO_x的去除效率保持在90%以上,此外,催化剂具有较好的抗H₂O和SO₂性能。

[0006] 专利CN102962055报道了一种低温SCR催化剂及制备方法,所得V₂O₅-MoO₃/TiO₂催化剂粉末在150℃时的脱硝效率可达98%,但未涉及催化剂成型。专利CN103894180利用溶胶-凝胶法和浸渍法制备了Pr掺杂的V₂O₅-MoO₃/Pr₆O₁₁-TiO₂低温SCR催化剂,Pr掺杂进入TiO₂晶格中形成氧空位,提高了催化剂的低温活性。专利CN102266761首先利用共沉淀法制备了ZrO₂-TiO₂复合金属氧化物载体,然后利用经浸渍法获得以CeO₂、WO₃和V₂O₅为活性组分的中低温SCR催化剂粉末。催化剂在150-450℃范围内表现出很好的催化活性,但其制备过程复杂。专利CN104226300公布了一种蜂窝状催化剂及制备方法,在保证脱硝效率的前提下提高催化剂的抗压强度和耐磨特性,在烟温T=360℃、氨氮摩尔比MR=0.955及入口NO_x浓度为300mg/m³条件下的脱硝效率保持在95%。专利CN104841464通过非金属离子改性以提高V₂O₅-WO₃/TiO₂催化剂的低温活性和抗SO₂性能,当掺杂0.35-0.5wt%的Br⁻时,可明显抑制硫酸盐生成。Br⁻的掺杂增加了催化剂的酸性位,提高了催化剂的脱硝效率和抗硫性,可进一步延长了催化剂的使用寿命,但是,专利所述的催化剂未涉及成型和后续处理,在工业应用上有很大局限性。因此,针对非电力行业的低温烟气和工艺废气,开发低温抗硫的SCR催化剂对低温脱硝技术的推广和应用具有重要意义。

发明内容

[0007] 鉴于低温SCR催化剂的技术缺陷和瓶颈,本发明的目的提供一种低温SCR催化剂及制备方法,利用稀土氧化物作为改性助剂,以提高催化剂的低温活性和拓宽运行温度窗口。催化剂在低温条件下具有优异的催化剂活性和抗硫性能,克服了现有低温SCR催化剂在使用中的缺陷。适用于非电力行业的低温烟气和含NO_x工艺废气的NO_x排放控制。

[0008] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种稀土改性的抗硫低温SCR催化剂,所述催化剂包括载体、活性组分和改性助剂组分,所述载体为TiO₂,所述活性组分包括V₂O₅以及MoO₃或WO₃,所述改性助剂组分为稀土金属氧化物;所述催化剂中,所述载体含量为70-90wt%,所述活性组分相对于载体的负载量为V₂O₅为0.1-5wt%以及WO₃为1.0-15wt%或者MoO₃为1.0-15wt%,所述改性助剂组分相对于载体的负载量为1-20wt%。

[0009] 本发明的有益效果是:利用稀土氧化物作为改性助剂,以提高催化剂的低温活性和拓宽运行温度窗口。催化剂在低温条件下具有优异的催化剂活性和抗硫性能,克服了现有低温SCR催化剂在使用中的缺陷。适用于非电力行业的低温烟气和含NO_x工艺废气的NO_x排放控制。

[0010] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以做如下改进:

[0011] 进一步,所述稀土金属氧化物包括La、Ce、Pr、Nd、Zr或Y的氧化物中的一种或多种。

[0012] 进一步,所述活性组分由活性组分前驱体制备,所述活性组分前驱体包括 V_2O_5 相对应的氧化物、无机盐或者有机盐以及 WO_3 或者 MoO_3 相对应的氧化物、无机盐或者有机盐;所述改性助剂组分由改性助剂前驱体制备,所述改性助剂前驱体包括与稀土金属La、Ce、Pr、Nd、Zr或Y相对应的氧化物、有机盐或无机盐中的一种或多种。

[0013] 本发明解决上述技术问题的另一技术方案如下:一种稀土改性的抗硫低温SCR催化剂的制备方法,包括如下步骤:S1制备催化剂粉末:

[0014] S101在反应釜中加入去离子水加热至40-80℃,加入草酸或柠檬酸搅拌20-30min至完全溶解,加入 V_2O_5 的活性组分前驱体粉末和 WO_3 或 MoO_3 的活性组分前驱体粉末,在40-80℃条件下搅拌10-60min,得到活性组分浸渍溶液;所述 V_2O_5 与草酸或柠檬酸的摩尔比均为1:(0.8-4);

[0015] S102向步骤S101中得到的活性组分浸渍溶液中加入 TiO_2 粉末,在40-80℃温度下搅拌10-60min后得到黏稠状浆液,将该黏稠状浆液搅拌、超声分散1-3h得到催化剂料浆;

[0016] S103将步骤S102中得到的催化剂料浆在200-300℃干燥2-12h,破碎后在300-600℃焙烧2-8h,自然冷却至室温,粉碎至100-300目得到催化剂粉末;

[0017] S2泥料处理及催化剂成型:

[0018] S201将S103得到的催化剂粉末预备,并预备固体成型剂,所述固体成型剂的总质量为催化剂粉末质量的5-20wt%,将所述催化剂粉末和占固体成型剂的总质量65-80%固体成型剂加入到混料机中,混合0.5-2.0h得到混合粉体,然后加入液态成型剂和改性助剂溶液,湿捏混合1.0-4.0h,其中,所述液态成型剂质量为催化剂粉末质量的5-20wt%,所述改性助剂溶液是将改性助剂前驱体溶解到去离子水中,所述去离子水与S103中催化剂粉末的质量比为1:(2-4),

[0019] S202向步骤S201中得到的混合物中加入剩余的固体成型剂,湿捏混合1.0-4.0h,得到催化剂泥料,

[0020] S203将步骤S202所得催化剂泥料进行真空炼泥、过滤、预挤、陈腐、挤出成型、干燥、焙烧得到蜂窝状催化剂。

[0021] 本发明解决上述技术问题的另一技术方案如下:一种稀土改性的抗硫低温SCR催化剂的制备方法,包括如下步骤:T1制备催化剂粉末:

[0022] T101向反应釜中加入去离子水并加热至40-80℃,加入草酸或柠檬酸搅拌20-30min至完全溶解,依次加入 V_2O_5 的活性组分前驱体粉末以及 WO_3 或 MoO_3 的活性组分前驱体粉末及改性助剂前驱体粉末,在40-80℃下搅拌10-60min,得到含有改性助剂组分的活性组分浸渍溶液;所述 V_2O_5 与草酸或柠檬酸的摩尔比均为1:(0.8-4);

[0023] T102向步骤T101中得到的含有改性助剂组分的活性组分浸渍溶液中加入 TiO_2 粉末,在40-80℃温度下搅拌10-60min后得到黏稠状浆液,将该黏稠状浆液搅拌、超声分散1-3h得到催化剂料浆;

[0024] T103将步骤T102中得到的催化剂料浆在200-300℃干燥2-12h,破碎后在300-600℃焙烧2-8h,自然冷却至室温,粉碎至100-300目得到含有改性助剂组分的催化剂粉末;

[0025] T2泥料处理及催化剂成型:

[0026] T201将步骤T103所得的含有改性助剂组分的催化剂粉末预备,并预备固体成型剂,所述固体成型剂的总质量为含有改性助剂组分的催化剂粉末质量的5-20wt%,将含有

改性助剂组分的催化剂粉末和占固体成型剂的总质量65-80%的固体成型剂加入到混料机中,混合0.5-2.0h得到含有改性助剂组分的混合粉体,然后加入液态成型剂和去离子水,所述去离子水与含有改性助剂组分的催化剂粉末的质量比为1:(2-4),湿捏混合1.0-4.0h,所述液态成型剂质量为含有改性助剂组分的催化剂粉末质量的5-20wt%;

[0027] T202向步骤T201中得到的混合物中加入剩余的固体成型剂,湿捏混合1.0-4.0h,得到催化剂泥料,

[0028] T203将步骤T202所得催化剂泥料进行真空炼泥、过滤、预挤、陈腐、挤出成型、干燥、焙烧得到蜂窝状催化剂。

[0029] 进一步,所述催化剂成型包括真空炼泥、过滤、预挤、陈腐、挤出成型、干燥和焙烧,具体包括如下步骤:

[0030] 1) 过滤:所述过滤是将S202或者T202中得到的催化剂泥料置于过滤机中,利用不锈钢筛网过滤、梳理,除去泥料中杂质;

[0031] 2) 预挤:对步骤1)中过滤后的泥料进行预挤成型,挤出方形泥块;

[0032] 3) 陈腐:对步骤2)中预挤所得泥块在25-40℃及湿度为45-90%条件下陈腐12-72h;

[0033] 4) 成型,对步骤3)中陈腐后泥料经强力挤出机挤出为蜂窝状催化剂坯体;

[0034] 5) 干燥,对步骤4)中挤出成型后的蜂窝催化剂坯体进行干燥,包括一级干燥和二级干燥,所述一级干燥由室温升高到60-65℃,湿度由90-95%降低至28-35%;所述二级干燥,在45-60℃热空气中干燥24-72h;

[0035] 6) 焙烧,将步骤5)中经过二级干燥后的催化剂坯体置于网带窑中,在200-650℃焙烧20-40h,得到蜂窝状稀土改性的抗硫低温SCR催化剂。

[0036] 进一步,所述固体成型剂包括粘结剂和坯体增强剂,所述粘结剂为甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧甲基纤维素、纤维素铵、纤维素钠、RP-CHOP功能纤维、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、硬脂酸、聚氧化乙烯中的一种或几种组合,所述粘结剂在固体成型剂中的含量为35-75wt%;所述坯体增强剂为玻璃纤维、石英砂、低熔点玻璃粉、硅微粉、白炭黑、气相SiO₂、黏土、蒙脱石、凹凸棒土、磷酸铝、磷酸二氢铝、拟薄水铝石、高岭土、海泡石、膨润土中的一种或几种组合,所述坯体增强剂在固体成型剂中的含量为25-65wt%。

[0037] 进一步,所述的液态成型剂包括一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甘油、油酸、乙二醇、聚乙二醇-400、丙烯酸酯、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、硅溶胶、铝溶胶、硅铝溶胶、钛溶胶、氨水中的一种或多种。

[0038] 一种稀土改性的抗硫低温SCR催化剂的应用,该催化剂应用于低温烟气脱硝和含NO_x的工艺废气处理中。

[0039] 本发明提供一种稀土改性的抗硫低温SCR催化剂及其制备方法,明显拓宽了催化剂的运行温度窗口,提高了催化剂的低温活性、脱硝效率和抗硫性能。本发明具有以下优点:

[0040] (1) 采用上述的催化剂制备方法,得到一种蜂窝状低温抗硫SCR催化剂,催化剂具有优异的低温催化活性,在170-180℃时的脱硝效率保持在95%以上;

[0041] (2) 拓宽了催化剂的活性温度窗口,在170-400℃范围内对NO_x的去除率可达95%以上,具有优良的抗硫、抗水和热稳定性能,适用于非电力行业烟气或工艺废气的脱硝工

程,降低了脱硝工艺的成本和能耗;

[0042] (3) 本发明的催化剂,生产原料易得、制备过程和生产条件简单,能有效降低生产能耗、提高生产效率,容易实现工业化生产和市场推广。

附图说明

[0043] 图1为本发明实施例2-1、2-3和2-6制备的低温SCR催化剂的活性曲线图;

[0044] 图2为本发明实施例2-1和2-3制备的低温SCR催化剂的抗SO₂性能曲线图。

具体实施方式

[0045] 以下结合附图对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0046] 一种稀土改性的抗硫低温SCR催化剂,所述催化剂包括载体、活性组分和改性助剂组分,所述载体为TiO₂,所述活性组分包括V₂O₅以及MoO₃或WO₃,所述改性助剂组分为稀土金属氧化物;所述催化剂中,所述载体含量为70-90wt%,所述活性组分相对于载体的负载量为V₂O₅为0.1-5wt%以及WO₃为1.0-15wt%或者MoO₃为1.0-15wt%,所述改性助剂组分相对于载体的负载量为1-20wt%。

[0047] 所述稀土金属氧化物包括La、Ce、Pr、Nd、Zr或Y的氧化物中的一种或多种。

[0048] 所述活性组分由活性组分前驱体制备,所述活性组分前驱体包括V₂O₅相对应的氧化物、无机盐或者有机盐以及WO₃或者MoO₃相对应的氧化物、无机盐或者有机盐;所述改性助剂组分由改性助剂前驱体制备,所述改性助剂前驱体包括与稀土金属La、Ce、Pr、Nd、Zr或Y相对应的氧化物、有机盐或无机盐中的一种或多种。

[0049] 一种稀土改性的抗硫低温SCR催化剂的制备方法,包括如下步骤:S1制备催化剂粉末:

[0050] S101在反应釜中加入去离子水加热至40-80℃,加入草酸或柠檬酸搅拌20-30min至完全溶解,加入V₂O₅的活性组分前驱体粉末和WO₃或MoO₃的活性组分前驱体粉末,在40-80℃条件下搅拌10-60min,得到活性组分浸渍溶液;所述V₂O₅与草酸或柠檬酸的摩尔比均为1:(0.8-4);

[0051] S102向步骤S101中得到的活性组分浸渍溶液中加入TiO₂粉末,在40-80℃温度下搅拌10-60min后得到黏稠状浆液,将该粘稠状浆液搅拌、超声分散1-3h得到催化剂料浆;

[0052] S103将步骤S102中得到的催化剂料浆在200-300℃干燥2-12h,破碎后在300-600℃焙烧2-8h,自然冷却至室温,粉碎至100-300目得到催化剂粉末;

[0053] S2泥料处理及催化剂成型:

[0054] S201将S103得到的催化剂粉末预备,并预备固体成型剂,所述固体成型剂的总质量为催化剂粉末质量的5-20wt%,将所述催化剂粉末和占固体成型剂的总质量65-80%固体成型剂加入到混料机中,混合0.5-2.0h得到混合粉体,然后加入液态成型剂和改性助剂溶液,湿捏混合1.0-4.0h,其中,所述液态成型剂质量为催化剂粉末质量的5-20wt%,所述改性助剂溶液是将改性助剂前驱体溶解到去离子水中,所述去离子水与S103中催化剂粉末的质量比为1:(2-4),

[0055] S202向步骤S201中得到的混合物中加入剩余的固体成型剂,湿捏混合1.0-4.0h,

得到催化剂泥料，

[0056] S203将步骤S202所得催化剂泥料进行真空炼泥、过滤、预挤、陈腐、挤出成型、干燥、焙烧得到蜂窝状催化剂。

[0057] 一种稀土改性的抗硫低温SCR催化剂的制备方法，包括如下步骤：T1制备催化剂粉末：

[0058] T101向反应釜中加入去离子水并加热至40-80℃，加入草酸或柠檬酸搅拌20-30min至完全溶解，依次加入V₂O₅的活性组分前驱体粉末以及W₂O₃或MoO₃的活性组分前驱体粉末及改性助剂前驱体粉末，在40-80℃下搅拌10-60min，得到含有改性助剂组分的活性组分浸渍溶液；所述V₂O₅与草酸或柠檬酸的摩尔比均为1：(0.8-4)；

[0059] T102向步骤T101中得到的含有改性助剂组分的活性组分浸渍溶液中加入TiO₂粉末，在40-80℃温度下搅拌10-60min后得到黏稠状浆液，将该粘稠状浆液搅拌、超声分散1-3h得到催化剂料浆；

[0060] T103将步骤T102中得到的催化剂料浆在200-300℃干燥2-12h，破碎后在300-600℃焙烧2-8h，自然冷却至室温，粉碎至100-300目得到含有改性助剂组分的催化剂粉末；

[0061] T2泥料处理及催化剂成型：

[0062] T201将步骤T103所得的含有改性助剂组分的催化剂粉末预备，并预备固体成型剂，所述固体成型剂的总质量为含有改性助剂组分的催化剂粉末质量的5-20wt%，将含有改性助剂组分的催化剂粉末和占固体成型剂的总质量65-80%的固体成型剂加入到混料机中，混合0.5-2.0h得到含有改性助剂组分的混合粉体，然后加入液态成型剂和去离子水，所述去离子水与含有改性助剂组分的催化剂粉末的质量比为1：(2-4)，湿捏混合1.0-4.0h，所述液态成型剂质量为含有改性助剂组分的催化剂粉末质量的5-20wt%；

[0063] T202向步骤T201中得到的混合物中加入剩余的固体成型剂，湿捏混合1.0-4.0h，得到催化剂泥料，

[0064] T203将步骤T202所得催化剂泥料进行真空炼泥、过滤、预挤、陈腐、挤出成型、干燥、焙烧得到蜂窝状催化剂。

[0065] 所述催化剂成型包括真空炼泥、过滤、预挤、陈腐、挤出成型、干燥和焙烧，具体包括如下步骤：

[0066] 1) 过滤：所述过滤是将S202或者T202中得到的催化剂泥料置于过滤机中，利用不锈钢筛网过滤、梳理，除去泥料中杂质；

[0067] 2) 预挤：对步骤1)中过滤后的泥料进行预挤成型，挤出方形泥块；

[0068] 3) 陈腐：对步骤2)中预挤所得泥块在25-40℃及湿度为45-90%条件下陈腐12-72h；

[0069] 4) 成型，对步骤3)中陈腐后泥料经强力挤出机挤出为蜂窝状催化剂坯体；

[0070] 5) 干燥，对步骤4)中挤出成型后的蜂窝催化剂坯体进行干燥，包括一级干燥和二级干燥，所述一级干燥由室温升高到60-65℃，湿度由90-95%降低至28-35%；所述二级干燥，在45-60℃热空气中干燥24-72h；

[0071] 6) 焙烧，将步骤5)中经过二级干燥后的催化剂坯体置于网带窑中，在200-650℃焙烧20-40h，得到蜂窝状稀土改性的抗硫低温SCR催化剂。

[0072] 所述固体成型剂包括粘结剂和坯体增强剂，所述粘结剂为甲基纤维素、羟丙基甲

基纤维素、羧甲基纤维素、纤维素铵、纤维素钠、RP-CHOP功能纤维、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、硬脂酸、聚氧化乙烯中的一种或几种组合,所述粘结剂在固体成型剂中的含量为35-75wt%;所述坯体增强剂为玻璃纤维、石英砂、低熔点玻璃粉、硅微粉、白炭黑、气相SiO₂、黏土、蒙脱石、凹凸棒土、磷酸铝、磷酸二氢铝、拟薄水铝石、高岭土、海泡石、膨润土中的一种或几种组合,所述坯体增强剂在固体成型剂中的含量为25-65wt%。

[0073] 所述的液态成型剂包括一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甘油、油酸、乙二醇、聚乙二醇-400、丙烯酸酯、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、硅溶胶、铝溶胶、硅铝溶胶、钛溶胶、氨水中的一种或多种。

[0074] 一种稀土改性的抗硫低温SCR催化剂的应用,该催化剂应用于低温烟气脱硝和含NO_x的工艺废气处理中。

[0075] 以下通过实施例对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释、说明本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0076] 实施例1催化剂粉末制备:

[0077] 实施例1-1

[0078] 步骤1,在反应釜中加入310Kg去离子水并加热至50-55℃,加入38Kg草酸搅拌至完全溶解,缓慢加入9Kg偏钒酸铵(5-20min加完),搅拌20-30min后加入17.8Kg钼酸铵,在50℃条件下继续搅拌30min得到活性组分浸渍溶液,

[0079] 步骤2,将240KgTiO₂粉末加入到上述活性组分浸渍溶液中,50℃搅拌20min得到黏稠状浆液,搅拌、超声分散1.5h得到催化剂料浆,

[0080] 步骤3,将所得催化剂料浆在250℃干燥3.0h,破碎后于空气流中在450℃焙烧3.5h,粉碎至200目得到催化剂粉末1-1,其中,V₂O₅、MoO₃的负载量分别为3wt%和6wt%。

[0081] 实施例1-2

[0082] 与实施例1-1相比:步骤1中的草酸质量由38Kg变为25Kg,偏钒酸铵质量由9Kg变为4.5Kg,其余过程同实施例1-1,得催化剂粉末1-2,其中,V₂O₅、MoO₃的负载量分别为1.5wt%和6wt%。

[0083] 实施例1-3

[0084] 与实施例1-1相比,步骤1中的草酸质量由38Kg变为12.6Kg,偏钒酸铵质量由9Kg变为3.0Kg,其余过程同实施例1-1,得催化剂粉末1-3,其中,V₂O₅、MoO₃的负载量分别为1wt%和6wt%。

[0085] 实施例1-4

[0086] 与实施例1-1相比,步骤1中的钼酸铵质量由17.8Kg变为8.9Kg,其余过程同实施例1-1,得催化剂粉末1-4,其中,V₂O₅、MoO₃的负载量分别为3wt%和3wt%。

[0087] 实施例1-5

[0088] 与实施例1-1相比,步骤1中的17.8Kg钼酸铵变为17.6Kg偏钨酸铵,其余过程同实施例1-1,得催化剂粉末1-5,其中,V₂O₅、WO₃的负载量分别为3wt%和6wt%。

[0089] 实施例1-6

[0090] 与实施例1-1相比,步骤1中的草酸质量由38Kg变为25Kg,偏钒酸铵质量由9Kg变为6Kg,17.8Kg钼酸铵变为17.6Kg偏钨酸铵,其余过程同实施例1-1,得催化剂粉末1-6,其中,V₂O₅、WO₃的负载量分别为2wt%和6wt%。

[0091] 实施例1-7

[0092] 与实施例1-1相比,步骤1中的草酸质量由38Kg变为12.6Kg,偏钒酸铵质量由9Kg变为3.0Kg,17.8Kg钼酸铵变为17.6Kg偏钨酸铵,其余过程同实施例1-1,得催化剂粉末1-7,其中, V_2O_5 、 WO_3 的负载量分别为1wt%和6wt%。

[0093] 实施例1-8

[0094] 与实施例1-1相比,步骤1中的17.8Kg钼酸铵变为8.8Kg偏钨酸铵,其余过程同实施例1-1,得催化剂粉末1-8,其中, V_2O_5 、 WO_3 的负载量分别为3wt%和3wt%。

[0095] 实施例2泥料处理及催化剂成型:

[0096] 实施例2-1

[0097] 步骤1,将200Kg实施例1-1所得催化剂粉末、3Kg硬脂酸、2.5Kg甲基纤维素、1.8Kg聚乙烯醇、2.5Kg低熔点玻璃粉加入到混料机中,搅拌混合1.0h;然后加入硝酸铈溶液、2.0Kg甘油、3.0Kg油酸和3.0Kg一乙醇胺混合1.0h后用氨水调节泥料的pH=6-7,湿捏混合1.5h,

[0098] 在步骤1中,硝酸铈溶液的制备,是将25.2Kg硝酸铈溶解到75Kg去离子水中得到硝酸铈溶液,

[0099] 步骤2再加入3.5Kg玻璃纤维、1.2Kg木浆和0.6KgRP-CHOP纤维,湿捏混合2.5h,得到催化剂膏体,

[0100] 步骤3,催化剂膏体经真空炼泥、过滤、预挤、陈腐、挤出成型、干燥及焙烧后,

[0101] 在步骤3中,

[0102] 过滤,泥料置于过滤机中,利用不锈钢筛网过滤、梳理泥料,除去泥料中杂质,

[0103] 预挤,对过滤后泥料进行预挤成型,挤出方形泥块,

[0104] 陈腐,预挤所得泥块在25-40℃及湿度为45-90%条件下陈腐12-72h,

[0105] 成型,陈腐后泥料经强力挤出机挤出为蜂窝状催化剂坯体,可根据使用场合和要求制成不同规格,

[0106] 干燥,将挤出成型后的蜂窝催化剂坯体进行干燥,包括一级干燥和二级干燥,所述一级干燥,温度由室温升高至65℃,湿度由95%降低至35%;所述二级干燥,在45-60℃热空气中干燥24-72h,

[0107] 焙烧,干燥后催化剂坯体置于网带窑中,在200-650℃焙烧20-40h,

[0108] 所得抗硫低温SCR催化剂标记为2-1,其中, CeO_2 的负载量为5wt%。

[0109] 实施例2-2

[0110] 与实施例2-1相比,将50.4Kg硝酸铈变为30.7Kg硝酸镨,其余实施过程同实施例2-1,所得抗硫低温SCR催化剂标记为2-2,其中, Pr_6O_{11} 的负载量为6wt%。

[0111] 实施例2-3

[0112] 与实施例2-1相比,将25.2Kg硝酸铈变为34.0Kg硝酸铈铵,其余实施过程同实施例2-1,所得抗硫低温SCR催化剂标记为2-3,其中 CeO_2 的负载量为5wt%。

[0113] 实施例2-4

[0114] 与实施例2-1相比,将25.2Kg硝酸铈变为15.0Kg硝酸铈和7.5Kg硝酸氧锆,其余过程同实施例2-1,所得抗硫低温SCR催化剂标记为2-4,其中, CeO_2 、 ZrO_2 的负载量分别为3wt%和2wt%。

[0115] 实施例2-5

[0116] 与实施例2-1相比,将催化剂粉末由1-1变为催化剂粉末1-2,其余过程同实施例2-1,所得抗硫低温SCR催化剂标记为2-5,其中,CeO₂的负载量为5wt%。

[0117] 实施例2-6

[0118] 与实施例2-1相比,将催化剂粉末由1-1变为催化剂粉末1-5,其余过程同实施例2-1,所得抗硫低温SCR催化剂标记为2-6,其中,CeO₂的负载量为5wt%。

[0119] 实施例2-7

[0120] 与实施例2-1相比,将催化剂粉末由1-1变为催化剂粉末1-5,将25.2Kg硝酸铈变为34.0Kg硝酸铈铵,其余过程同实施例2-1,所得抗硫低温SCR催化剂标记为2-7,其中,CeO₂的负载量为5wt%。

[0121] 实施例2-8

[0122] 与实施例2-1相比,将硝酸铈的质量由25.2Kg变为50.4Kg,其余过程同实施例2-1,所得抗硫低温SCR催化剂标记为2-8,其中,CeO₂的负载量为10wt%。

[0123] 实施例2-9

[0124] 与实施例2-1相比,将催化剂粉末由1-1变为催化剂粉末1-5,将硝酸铈的质量由25.2Kg变为50.4Kg,其余过程同实施例2-1,所得抗硫低温SCR催化剂标记为2-9,其中,CeO₂的负载量为10wt%。

[0125] 实施例2-10

[0126] 与实施例2-1相比,催化剂粉末由1-1变为催化剂粉末1-7,其余过程同实施例2-1,所得抗硫低温SCR催化剂标记为2-10,其中,CeO₂的负载量为5wt%。

[0127] 实施例3

[0128] (1) 催化剂粉末制备

[0129] 步骤1,在反应釜中加入310Kg去离子水并加热至50-55℃,加入38Kg草酸搅拌至完全溶解,缓慢加入9Kg偏钒酸铵(5-20min加完),搅拌20-30min,依次加入17.8Kg钼酸铵、50.4Kg硝酸铈,在50℃条件下继续搅拌30min得到活性组分浸渍溶液,

[0130] 步骤2,向步骤1所得活性组分浸渍液中加入240KgTiO₂粉末,50℃搅拌20min得到黏稠状浆液,搅拌、超声分散1.5h得到催化剂料浆,

[0131] 步骤3,步骤2所得催化剂料浆在250℃干燥3.0h,破碎后于空气气氛中在450℃焙烧3.5h,粉碎至200目得到催化剂粉末,其中,V₂O₅、MoO₃的负载量分别为3wt%、6wt%,

[0132] (2) 催化剂成型

[0133] 步骤1,将200Kg上述(1)所得催化剂粉末,与3Kg硬脂酸、2.5Kg甲基纤维素、1.8Kg聚乙烯醇及2.5Kg低熔点玻璃粉加入到混料机中,混合1.0h;然后加入2.0Kg甘油、3.0Kg油酸、3.0Kg油酸、3.0Kg一乙醇胺和75Kg去离子水,湿捏混合1.5h,

[0134] 步骤2,再加入3.5Kg玻璃纤维、1.2Kg木浆和0.6KgRP-CHOP纤维,湿捏混合2.5h,得到催化剂膏体,

[0135] 步骤3,催化剂膏体经真空炼泥、过滤、预挤、陈腐、挤出成型、干燥及焙烧,

[0136] 在步骤3中,

[0137] 过滤,泥料置于过滤机中,利用不锈钢筛网过滤、梳理泥料,除去泥料中杂质,

[0138] 预挤,对过滤后泥料进行预挤成型,挤出方形泥块,

[0139] 陈腐,预挤所得泥块在25-40℃及湿度为45-90%条件下陈腐12-72h,

[0140] 成型,陈腐后泥料经强力挤出机挤出为蜂窝状催化剂坯体,可根据使用场合和要求制成不同规格,

[0141] 干燥,将挤出成型后的蜂窝催化剂坯体进行干燥,包括一级干燥和二级干燥,所述一级干燥,温度由室温升高至65℃,湿度由95%降低至35%;所述二级干燥,在45-60℃热空气中干燥24-72h,焙烧,干燥后催化剂坯体置于网带窑中,在200-650℃焙烧20-40h,

[0142] 所得蜂窝状低温抗硫SCR催化剂标记为3,其中,CeO₂的负载量为10wt%。

[0143] 测试例1:

[0144] 利用模拟烟气评价催化剂的脱硝性能,利用电加热器加热反应气体,反应气体组成:NO_x为1000mg/m³,SO₂为200mg/m³,O₂为6.0% (v/v),氨氮摩尔比MR为1.0,N₂作为平衡气,反应空速SV=6000h⁻¹。根据反应器出口的NO_x浓度计算脱硝效率,实施例所制备的催化剂在测试例条件下的脱硝效率如表1所示。实施例2-1、2-3和2-6所制备催化剂的活性曲线如图1所示。

[0145] 测试例2

[0146] 利用模拟烟气在220℃运行评价催化剂的抗SO₂性能,反应气体组成:NO_x为1000mg/m³,SO₂为350mg/m³,O₂为6.0% (v/v),氨氮摩尔比MR为1.0,N₂作为平衡气,反应空速SV=6000h⁻¹。实施例2-1和2-3所得催化剂的抗SO₂性能曲线如图2所示。

[0147] 测试例3

[0148] 利用电子压力试验机测试催化剂的抗压强度,将尺寸为150×150×150mm的测试样块固定在试验机样品台上,然后给测试面施加压力,利用催化剂测试样块发生破碎时的压力计算催化剂的抗压强度,实施例2-1、2-2和2-6所得催化剂的横向抗压强度不小于0.87、0.92和0.90MPa,纵向抗压强度不小于2.07、2.13和2.10MPa。

[0149] 表1

催化剂	脱硝效率 η (%)			
	160℃	180℃	200℃	220℃
实施例 2-1	71.2	91.8	98.7	99.5
实施例 2-2	52.7	78.4	89.5	98.7
实施例 2-3	70.7	93.9	97.3	99.2
实施例 2-4	65.9	87.6	93.5	97.8
[0150] 实施例 2-5	53.7	76.4	82.6	95.7
实施例 2-6	72.4	89.2	97.9	99.3
实施例 2-7	68.5	92.6	96.8	98.5
实施例 2-8	79.1	95.4	99.4	99.7
实施例 2-9	78.4	94.2	99.5	99.5
实施例 2-10	44.1	61.5	86.7	93.2
实施例 3	71.6	93.1	97.4	98.9

[0151] 本发明所述的实施例仅是对实施方式和操作过程进行描述和详细说明,但本发明的保护范围并不局限于实施例所述的操作过程和步骤,所列举的原料、原料上下限区间取值、以及工艺参数等取值都能实现本发明,即不意味着本发明必须依赖于上述制备过程和

步骤才能实施。所述领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明所选原料、材质、尺寸等等效替换及辅助成分的添加或更改、具体实施方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

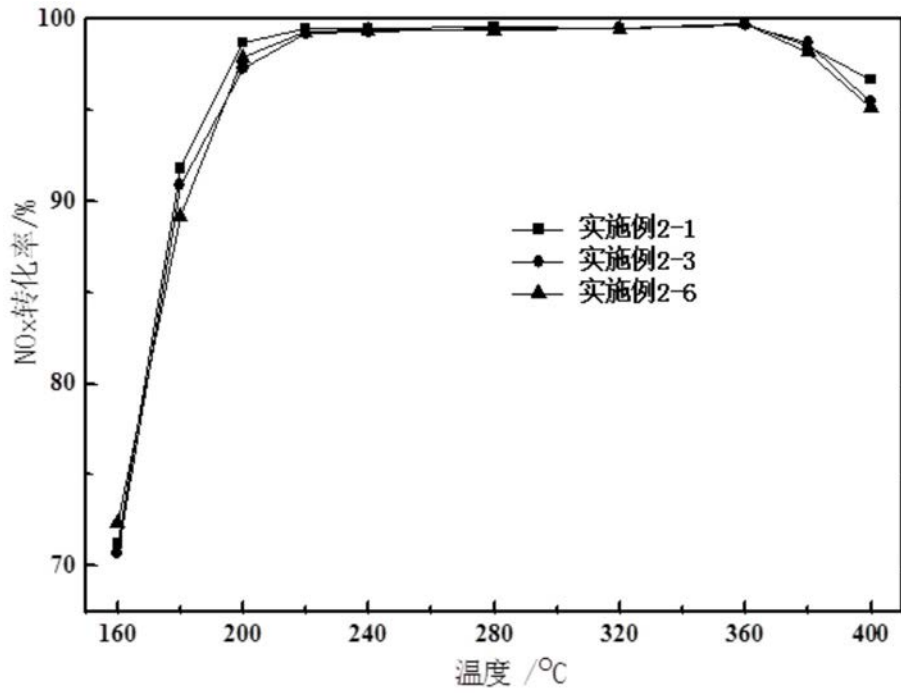


图1

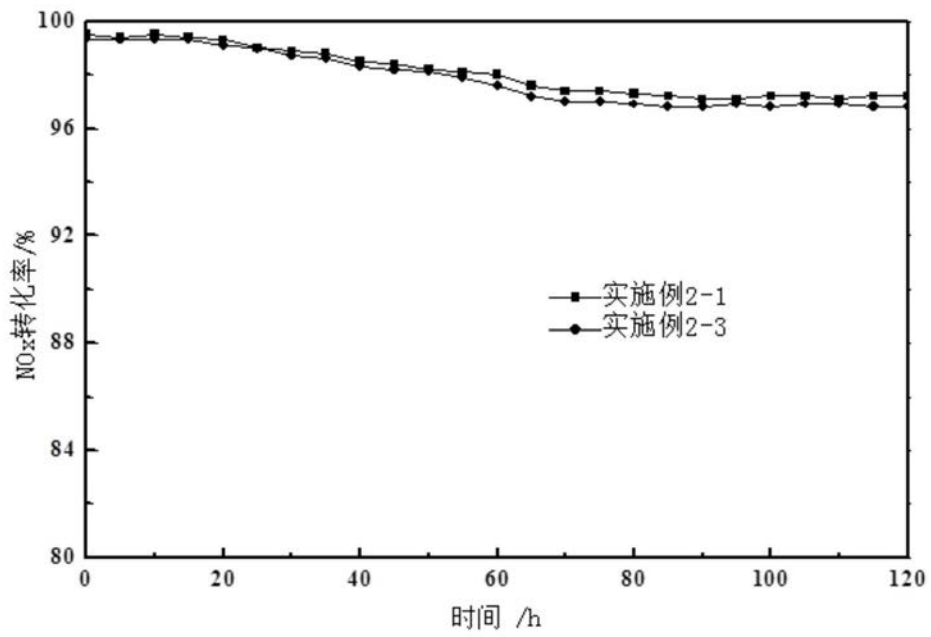


图2