



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103372425 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 30

(21) 申请号 201310294092. 4

(22) 申请日 2013. 07. 11

(71) 申请人 石磊

地址 313218 浙江省湖州市德清县洛社镇文
明南路 48 号

(72) 发明人 石磊

(74) 专利代理机构 杭州丰禾专利事务有限公
司 33214

代理人 张欢勇

(51) Int. Cl.

B01J 23/30 (2006. 01)

B01J 35/04 (2006. 01)

B01D 53/90 (2006. 01)

B01D 53/56 (2006. 01)

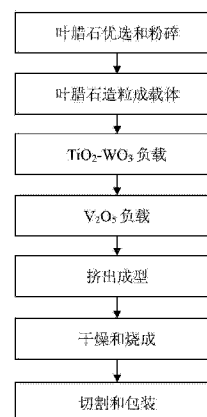
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

叶腊石为载体的 SCR 催化剂的生产工艺

(57) 摘要

本发明公开了以叶腊石为载体的蜂窝 SCR 催化剂生产工艺,属于氮氧化物后处理净化和环保催化材料领域。该催化剂具有三层微观结构,其中叶腊石为载体层;钨掺杂二氧化钛 ($\text{TiO}_2\text{-WO}_3$) 形成过渡层;五氧化二钒 (V_2O_5) 为活性层。三层微观结构的设计可避免叶腊石中含有微量的 Na 和 K 元素对蜂窝 SCR 催化剂活性的负面影响。叶腊石具有湿膨胀小且热稳定性高的特性,以叶腊石为载体既有利于提高催化剂干燥过程良品率,又有助于提高催化剂机械强度,合理添加还能降低催化剂成本。上述催化剂的横向和纵向机械强度高,在温度 270-500° C 区间具有 89% 以上的脱硝效率,在温度 330-430° C 区间的脱硝效率大于 94%。



1. 叶腊石为载体的 SCR 催化剂的生产工艺,其特征包括如下步骤:

(1) 叶腊石的优选及粉碎;采用用于陶瓷行业的蜡石质或硅质叶蜡石,将其粉碎至大于 400 目;

(2) 载体造粒;在 100rpm 搅拌条件下,将粉碎后的叶腊石、硬脂酸、乳酸、水和氨水按质量比 (400 ~ 500):1:5(120-180):(30-50) 混合,然后调整混料机转速至 500rpm,由于磨擦作用,待物料升温至 60-70° C 后,打开排气阀排水造粒,得到直径 2-10mm 含水 10-20% 的叶腊石微粒;

(3) 过渡层负载;在 100rpm 搅拌条件下,将得到的叶腊石微粒、钨掺杂二氧化钛、羟丙甲基纤维素、聚氧化乙烯和氨水按质量比 (60-300):(650-850):(0.5-3):(3-10):(5-15) 混合,然后调整混料机至 300rpm,将钨掺杂二氧化钛负载至叶腊石载体表面,待物料升温至 60-70° C 后,打开排气阀排水造粒,得到直径 5-15mm 含水 20-30% 的过渡层负载颗粒,表示为 $Py_x-(TiO_2-WO_3)_{1-x}$;

(4) 活性层负载;在 100rpm 搅拌条件下,将得到的过渡层负载颗粒、浓度为 5% 的偏钒酸铵溶液、羟丙甲基纤维素和聚氧化乙烯按质量比 1000:(50-150):(0.5-3):(1-5) 混合,然后调整混料机至 300rpm,将偏钒酸铵(活性层 V_2O_5 的前驱体)过比例浸渍到过渡层负载颗粒表面,待物料升温至 60-70° C 后,打开排气阀排水造粒,得到直径 10-20mm 含水 20-30% 的活性层负载颗粒,表示为 $Py_x-(TiO_2-WO_3)_{1-x}-(V_2O_5)_y$;

(5) 挤出成型;在 100rpm 搅拌条件下,将得到的活性层负载颗粒、玻璃纤维、羟丙甲基纤维素、聚氧化乙烯和氨水按质量比 1000:(14-42):(0.5-3):(1-5):(10-20) 混合,然后调整混料机至 500rpm,在高速搅拌条件下将玻璃纤维分散至活性负载颗粒之间,并通过羟丙甲基纤维素和聚氧化乙烯的粘合作用形成骨架,待物料升温至 60-70° C 后,打开排气阀排水造粒,得到直径 15-40mm 含水 20-30% 的挤出泥料,表示为 $Py_x-(TiO_2-WO_3)_{1-x}-(V_2O_5)_y-GFz$;得到的泥料经过滤和挤出工艺得到各种孔数和壁厚的蜂窝 SCR 催化剂湿胚;

(6) 干燥和烧成;蜂窝 SCR 催化剂湿胚在缓慢温湿度变化条件下干燥至含水小于 1% 后送入网带式煅烧炉经最高 500-600° C 烧成大约 18-27 小时得到催化剂。

2. 权利要求 1 所述的叶腊石为载体的 SCR 催化剂的生产工艺,其特征包括,上述得到的蜂窝 SCR 催化剂经定尺寸切割,装入钢模块,催化剂之间以陶瓷纤维棉作为间隔和支撑,得到蜂窝 SCR 催化剂成品。

3. 权利要求 1 所述的叶腊石为载体的 SCR 催化剂的生产工艺,其特征包括,所述叶腊石采用碱金属含量小于 0.5% 的叶腊石。

叶腊石为载体的 SCR 催化剂的生产工艺

技术领域

[0001] 本发明属于氮氧化物 (NO_x) 后处理净化和环保催化材料领域,包括火电、钢铁、水泥、固废和石化行业的烟气脱硝;特别涉及一种具有叶腊石-钨掺杂二氧化钛 (TiO₂-WO₃)-五氧化二钒 (V₂O₅) 三层微观结构的蜂窝 SCR 催化剂生产工艺。

背景技术

[0002] 氮氧化物 (NO_x) 主要由 NO 和 NO₂ 构成,除伤害人体健康和引起酸雨,还会通过大气化学反应加重城市 PM2.5 污染,是导致我国雾霾天气的主要污染物。以氨 (NH₃) 为还原剂的选择性催化还原 (Selective Catalytic Reduction, SCR) 技术具有最高的脱硝效率和较好的经济性,在 SCR 脱硝催化剂的存在下,喷入烟气中的氨能选择性地将 NO_x 还原成 N₂ 和

[0006] 本发明的技术方案是：选择低碱金属含量的叶腊石并添加有机助剂进行造粒后作为蜂窝 SCR 催化剂的载体层；进一步负载钨掺杂二氧化钛 ($\text{TiO}_2\text{-WO}_3$) 形成过渡层；最后以过比例浸渍方法浸渍偏钒酸铵形成五氧化二钒 (V_2O_5) 活性层。三层微观结构颗粒形成后，再添加玻璃纤维辅以粘合剂制成挤出泥料，通过过滤和挤出工艺得到各种孔数和壁厚的蜂窝 SCR 催化剂。

[0007] 所述以叶腊石为载体的蜂窝 SCR 催化剂的通式为 $\text{Py}_x\text{-(TiO}_2\text{-WO}_3\text{)}_{1-x}\text{-(V}_2\text{O}_5\text{)}_y\text{-GF}_z$ ，其中 Py 表示叶腊石载体， $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ 表示过渡层， V_2O_5 表示活性层，GF 表示玻璃纤维等成型助剂； $x=0.05\text{-}0.3$ ；过渡层中 WO_3 含量占 1-5% 之间； $y=0.005\text{-}0.05$ ； $z=0.03\text{-}0.10$ 。

[0008] 生产这种 SCR 脱硝催化剂所用原料配比（质量百分比）约为：

[0009]

载体：叶腊石	5.0-30.0
过渡层：钨掺杂二氧化钛	63-92.5
活性层： V_2O_5	0.5-1.0
成型助剂：玻璃纤维	2.0-6.0

[0010] 上述叶腊石为载体的蜂窝 SCR 催化剂的生产工艺包括以下步骤：

[0011] (1) 叶腊石的优选及粉碎。采用用于陶瓷行业的蜡石质或硅质叶腊石，将其粉碎至大于 400 目。

[0012] (2) 载体造粒。在 100rpm 搅拌条件下，将优选粉碎后的叶腊石、硬脂酸、乳酸、水和氨水按质量比 (400 ~ 500) : 1 : 5 (120-180) : (30-50) 混合。然后调整混料机转速至 500rpm，由于磨擦作用，待物料升温至 60-70° C 后，打开排气阀排水造粒，得到直径 2-10mm 含水 10-20% 的叶腊石微粒。

[0013] (3) 过渡层负载。在 100rpm 搅拌条件下，将得到的叶腊石微粒、钨掺杂二氧化钛、羟丙甲基纤维素、聚氧化乙烯和氨水按质量比 (60-300) : (650-850) : (0.5-3) : (3-10) : (5-15) 混合。然后调整混料机至 300rpm，将钨掺杂二氧化钛负载至叶腊石载体表面。待物料升温至 60-70° C 后，打开排气阀排水造粒，得到直径 5-15mm 含水 20-30% 的过渡层负载颗粒，表示为 $\text{Py}_x\text{-(TiO}_2\text{-WO}_3\text{)}_{1-x}$ 。

[0014] (4) 活性层负载。在 100rpm 搅拌条件下，将得到的过渡层负载颗粒、浓度为 5% 的

1% 后送入网带式煅烧炉经最高 500-600° C 烧成大约 18-27 小时得到半成品。

[0017] 作为优选,上述得到的蜂窝 SCR 催化剂经定尺寸切割,装入钢模块,催化剂之间以陶瓷纤维棉作为间隔和支撑,得到蜂窝 SCR 催化剂成品。

[0018] 作为优选,所述叶腊石采用碱金属含量小于 0.5% 的叶腊石。

[0019] 本发明的有益效果如下:

[0020] 1. 叶腊石具有湿膨胀小且热稳定性高的特性。湿膨胀小有助于得到尺寸精确且一致性高的催化剂湿胚,同时也能提高催化剂干燥过程的良品率。热稳定性高意味着烧成过程中收缩小,可避免纵向裂纹,从而提高催化剂机械强度。

[0021] 2. 三层微观结构以叶腊石为载体,钨掺杂二氧化钛为过渡层,然后才负载 V_2O_5 活性层,可避免叶腊石中含有微量的 Na 和 K 元素对蜂窝 SCR 催化剂活性的负面影响。

[0022] 3. 以叶腊石替代 TiO_2 作为 SCR 催化剂的载体,可显著降低蜂窝 SCR 催化剂成本。每替代 1% TiO_2 作为载体,单位催化剂成本可下降 200-400 元。

[0023] 4. 我国叶腊石产业以简单的原矿开采和粗加工微粉为主,本发明有助于挖掘叶腊石新的应用领域和实现高附加值应用。

附图说明

[0024] 图 1 为本发明的生产工艺流程图。

具体实施方式

[0025] 下面结合实施例对本发明进一步详细说明:

[0026] (1) 选择浙江上虞地区的硅质叶腊石,将其粉碎至大于 400 目。

[0027] (2) 载体造粒。在 100rpm 搅拌条件下,将叶腊石、硬脂酸、乳酸、水和氨水按质量比 500:1:5:170:35 混合。然后调整混料机转速至 500rpm,待物料摩擦升温至 60-70° C 后,打开排气阀排水造粒,得到直径 5-10mm 含水 20% 的叶腊石微粒。

[0028] (3) 过渡层负载。在 100rpm 搅拌条件下,将得到的叶腊石微粒、钨掺杂二氧化钛、羟丙甲基纤维素、聚氧化乙烯和氨水按质量比 125:850:1:2.5:12 混合。然后调整混料机至 300rpm,将钨掺杂二氧化钛负载至叶腊石载体表面。待物料升温至 60-70° C 后,打开排气阀排水造粒,得到直径 5-15mm 含水 30% 的过渡层负载颗粒。

[0029] (4) 活性层负载。在 100rpm 搅拌条件下,将得到的过渡层负载颗粒、浓度为 5% 的偏钒酸铵溶液、羟丙甲基纤维素和聚氧化乙烯按质量比 1000:140:1:2 混合。然后调整混料机至 300rpm,将偏钒酸铵(活性层 V_2O_5 的前驱体)负载到过渡层负载颗粒表面。待物料升温至 60-70° C 后,打开排气阀排水造粒,得到直径 10-20mm 含水 30% 的活性层负载颗粒。

[0030] (5) 挤出成型。在 100rpm 搅拌条件下,将得到的活性层负载颗粒、玻璃纤维、羟丙甲基纤维素、聚氧化乙烯和氨水按质量比 1000:28:1:2:20 混合。然后调整混料机至 500rpm,在高速搅拌条件下将玻璃纤维分散至活性层负载颗粒之间,并通过羟丙甲基纤维素和聚氧化乙烯的粘合作用形成骨架。待物料升温至 60-70° C 后,打开排气阀排水造粒,得到直径 15-40mm 含水 27% 的挤出泥料。得到的泥料经过滤和挤出工艺得到 18 孔和内外壁厚分别为 0.89 和 1.42mm 的蜂窝 SCR 催化剂湿胚。

[0031] (6) 干燥和烧成。蜂窝 SCR 催化剂湿胚从起始温度 20° C 相对湿度 90%,以 4° C/

日的升温 and 6%/日的除湿速率,经 10 天干燥后,含水下降至 12%。然后以 55° C 的干燥空气大风量风干 18 小时控制含水小于 1%,送入网带式煅烧炉经最高 600° C 烧成 24 小时得到半成品。

[0032] (7) 切割和包装。为测试催化剂磨蚀性能,将取 600mm 长度的催化剂进行测试。为测试催化剂的脱硝性能,将催化剂切割成 26mm×26mm×300mm 和 (沿孔道方向长度为 48mm) 的测试样。实施例不进行钢模块包装。

[0033] 实施例所述催化剂近似可表示为 $\text{Py}_{0.1}-\text{(TiO}_2\text{-WO}_3\text{)}_{0.85}-\text{(V}_2\text{O}_5\text{)}_{0.01}-\text{GF}_{0.04}$,其中载体叶腊石占 10%,过渡层钨掺杂二氧化钛占 85%,活性层 V_2O_5 占 1%,玻璃纤维占 4%。经几何测量、BET 和万能试验机测量,18 孔蜂窝 SCR 催化剂成品开孔率 74.78%,几何表面积 $437.11\text{m}^2/\text{m}^3$,比表面积 $70.18\text{m}^2/\text{g}$,横向和纵向抗压强度分别为 1.877MPa 和 3.126MPa,均满足商用 SCR 催化剂性能要求。

[0034] 将实施例所述催化剂在含有飞灰的磨蚀仪中进行磨蚀性能测试。磨蚀风洞中空气流速为 50m/s,飞灰经 150 目筛分,平均粒径约 100um,含量约 100g/Nm³,测试温度是室温,磨蚀时间为 180 分钟。上述条件相当于蜂窝 SCR 催化剂在温度 300-400° C 飞灰含量 30-50g/Nm³ 的条件下工作约 8000-12000 小时后的磨蚀量。测试结果显示,实施例所述催化剂的磨蚀率小于 2%。在相同条件下测试的商用催化剂的磨蚀率大于 5%。

[0035] 利用实施例所述催化剂对模拟烟气进行脱硝实验,进气中 NO 浓度为 500ppm,控制 NH_3 与 NO 摩尔比为 1:1, CO_2 和 H_2O 浓度均为 10%, O_2 浓度为 5%, N_2 为平衡气,空速控制在 20000h^{-1} 。以 50° C/h 的速度将反应器温度从室温升至 500° C,以 Nicolet380 红外气体分析仪在线检测模拟烟气经过 SCR 反应后的 NO_x 的浓度。结果显示催化剂在 270-500° C 范围内,均具有 89% 以上的脱硝效率,其中 330-430° C 范围内的脱硝效率大于 94%,性能满足工程应用需求。

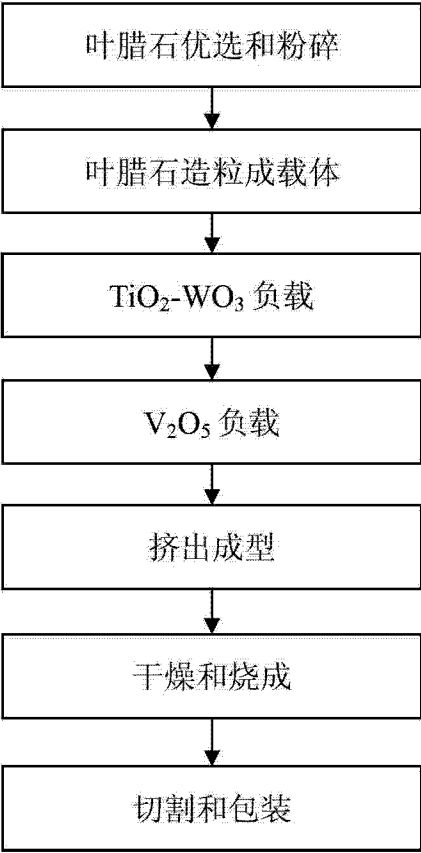


图 1