

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104941630 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201510394751. 0

(22) 申请日 2015. 07. 08

(71) 申请人 北京大学包头创新研究院

地址 014010 内蒙古自治区包头市青山区装备制造园区管委会 B 座 403

(72) 发明人 王习东 方斌正 张娜 高小龙
韩佳丽 曹建伟 李慧 张伟

(51) Int. Cl.

B01J 23/34(2006. 01)

B01J 23/83(2006. 01)

B01D 53/86(2006. 01)

B01D 53/56(2006. 01)

权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种低温高活性烟气脱硝催化剂及其制备

(57) 摘要

本发明涉及一种含稀土的烟气脱硝催化剂及其制备，该催化剂以炭基材料为载体，负载有活性 Al_2O_3 、Mn、Cu 和 Fe 中的任一种或几种金属活性组分、和 Ce 和 La 中的任一种或二者的稀土活性组分；其中，炭基载体含量为 35–65%、所述 Al_2O_3 以铝元素含量计负载含量为 2–5%，所述金属活性组分以金属元素含量计负载含量为 13–26%，所述稀土活性组分以稀土元素含量计负载含量为 20–39%。该催化剂通过用稀硝酸活化炭基材料，然后涂覆氧化铝溶胶，负载金属活性组分和稀土活性组分，最后在惰性气氛下进行干燥、煅烧得到。本发明获得了一种低温 (90 ~ 120°C) 时烟气脱硝催化效率高且不易发生中毒失效的催化剂。生产成本低、生产工艺简单，尤其适用于火电厂、钢铁厂和烧结厂等大烟气量排放企业。

1. 一种含稀土的烟气脱硝催化剂，其特征在于，以炭基材料为载体，负载有 Al_2O_3 、选自 Mn、Cu 和 Fe 中的一种或多种金属活性组分、和选自 Ce 和 La 中的任一种或二者的稀土活性组分，其中，各组分的质量含量如下：炭基载体含量为 35—65%，所述 Al_2O_3 以铝元素含量计负载含量为 2—5%，所述金属活性组分以金属元素含量计负载含量为 13—26%，所述稀土活性组分以稀土元素含量计负载含量为 20—39%。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其中，各组分的质量含量如下：炭基载体含量为 40—60%，所述 Al_2O_3 以铝元素含量计负载含量为 3—4%，所述金属活性组分以金属元素含量计负载含量为 21—25%，所述稀土活性组分以稀土元素含量计负载含量为 30—39%。

3. 根据权利要求 1—3 中任一项所述的催化剂，其中，所述炭基材料为活化半焦。

4. 根据权利要求 3 所述的催化剂，其中，所述活化半焦孔密度为 100—300 孔 / 时²，比表面积为 100—500m²/g。

5. 权利要求 1—4 任一项所述的催化剂的制备方法，其包括下述步骤：

a) 将成型后的炭基材料使用 10%—25% 硝酸进行超声活化，室温下超声浸渍、干燥；

b) Al_2O_3 溶胶的负载：在 a) 步骤基础上，活化半焦后过量浸渍法超声负载 Al_2O_3 溶胶，然后进行干燥、煅烧固定；

c) 金属活性组分的负载：将所要负载的金属 Mn/Cu/Fe 中的一种或者几种金属化合物配成金属化合物溶液，调节 pH 到 4—6，在 b) 步骤基础上将活性半焦室温下超声过量浸渍于该溶液，抽滤、恒温干燥后煅烧；

d) 稀土活性组分的负载：在 c) 步骤基础上进行稀土活性组分负载，将稀土活性组分预先配置成水溶液，超声过量浸渍负载并干燥；

e) 将 d) 过程中所得样品，在惰性氛围下煅烧，所用惰性气体为 N_2 或 He，煅烧温度为 350—500℃。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法，其中，步骤 b) 中，所用的 Al_2O_3 溶胶溶液的浓度为含有 Al_2O_3 质量 1—5%。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的制备方法，其中，步骤 c) 中，所用的金属活性组分为金属化合物水溶液形式，以金属活性组分计该溶液含有金属活性组分 5%—10%，优选 7—10%。

8. 根据权利要求 5—7 任一项所述的制备方法，其中，步骤 d) 中，所用的稀土活性组分为稀土化合物水溶液形式，以稀土活性组分计该溶液含有稀土活性组分 0.5%—2%，优选 1.0—1.5% 的水溶液。

9. 根据权利要求 5 所述的制备方法，其中，所述步骤 b) 中，所述超声负载时间为 2—3h，所述干燥是在 110℃ 条件，所述煅烧温度为 350—450℃。

10. 根据权利要求 5 或 6 所述的制备方法，其中，所述步骤 c) 中，将所述混合溶液所述金属的水溶液，所述条件 pH 值通过柠檬酸调节。

11. 根据权利要求 5—7 任一项所述的制备方法，其中，所述步骤 d) 中，还包括添加酸性配体 1,4-苯二甲酸，将其预先与稀土元素按 1:1.0～2.0、优选 1:1.0—1.5 的摩尔比混合均匀，超声负载。

12. 根据权利要求 5—8 任一项所述的制备方法，其中，所述步骤 e) 中，所述煅烧时间 2—4h。

13. 根据权利要求 5—9 任一项所述的制备方法，其中，所述步骤 c) 中，所述金属化合物

溶液是指以硝酸锰 / 硝酸铜或硝酸铁水溶液形式 ; 所述步骤 d) 中, 所述稀土活性组分选自硝酸铈或氧化铈, 或者硝酸镧或氧化镧。

14. 根据权利要求 5-10 任一项所述的制备方法, 其中, 所述步骤 c) 中, 所述锻造在温度 350-500℃ 下进行。
15. 权利要求 1-4 任一项的催化剂在用于烟道气脱硝, 或同时脱硝和脱硫中的应用。
16. 根据权利要求 12 所述的应用, 所述脱硝在 90 ~ 120℃ 下进行。
17. 根据权利要求 13 所述的应用, 所述脱硝率大于 90%。

一种低温高活性烟气脱硝催化剂及其制备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种环保领域的催化剂，主要用于烟道气脱硝领域，具体涉及一种低温高效脱硝催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着中国经济的快速发展，煤炭能源的消耗也与日俱增，煤炭燃烧过程中产生的硫氧化物和氮氧化物是造成大气污染的主要污染源之一，因此，高效、合理的控制排放烟气成为当今现代化发展的重要战略。

[0003] 烟气脱硫(FGD)，石灰石/石膏法因适合煤种广、操作稳定、操作弹性好、脱硫剂易得而成为目前世界范围应用最广、技术最成熟的烟气脱硫工艺。

[0004] 烟气脱硝是把 NO_x 还原为 N_2 的过程，主要有：选择性催化还原法、非选择性催化还原法、酸吸收法、碱吸收法、吸附法、离子体活化法等。国内外研究人员还开发了微生物处理 NO_x 的方法。众多工艺方法中，选择性催化还原(SCR)是目前烟气脱硝最行之有效的工艺路线。

[0005] 选择性催化还原技术是在催化剂作用下，利用还原剂 NH_3 (液氨、氨水、尿素等)与烟气中的 NO_x 反应，将烟气中的 NO_x 还原为氮气和水的过程。但此催化剂需要反应器设置于锅炉省煤器出口与空气预热器入口之间，目前市场商用催化剂的反应温度较高，一般在 320—400℃之间，脱硝效率高，系统安全稳定，但脱 NO_x 装置必须要在除尘和脱硫之前，这导致烟气中 SO_x 和粉尘加重了催化剂的中毒和堵塞，降低催化活性。

[0006] 我国 SCR 技术研究起步较晚，烟气脱硝市场几乎被国外技术垄断。因此，研发一种能在低温下高效发挥脱硝性能的催化剂显得尤为重要。低温高效脱除 NO_x 装置可直接放置于除尘和脱 SO_x 装置后。目前关于低温烟气脱除 NO_x 催化剂的研究不少，主要是 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 CuO/AC 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 、 Al_2O_3 担载的金属卤素化合物、活性焦等催化剂。其中，活性焦作为催化剂的研究虽已经在德国和日本投入工业应用，但是主要是在低于 80℃条件下依靠自身吸附性能进行脱硝。对于大多数锅炉出口温度 100～280℃温度区间内，活性焦的催化活性很低，且适用空速小(400h^{-1})，操作运行成本高。

[0007] 现有的烟气脱硝催化剂主要有 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 等。 CuO 作为活性组分负载于 Al_2O_3 上，同时脱除烟气中的二氧化硫和氮氧化物已经得到深入研究，可同时脱除烟气中的 SO_2 和 NO_x 。该催化剂的吸附温度为 600—750℃间，脱硫脱硝率均可以达到 90%以上，不产生固态和液态的二次污染，可产生硫胺副产品，同时催化剂可循环使用。但是在长时间运行后， $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面由于氧化铝酸化会导致 SO_2 的去除能力下降，应用时要求温度较高，需要对装置进行不断加热，工艺成本较高。另外 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$ 等脱硝催化剂的研究也备受关注。以堇青石蜂窝陶瓷为载体制得的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ /堇青石催化剂，采用的 TiO_2 容易在制备过程中发生晶型转变从而降低成品率、脱硝效率降低，同时脱硝条件下烟气中的碱金属容易使催化剂中毒失活。

[0008] 活性半焦作为低温干法烟气脱硝催化剂的理想载体，如 CN1475305A 中所述，采用

等体积浸渍法将 V_2O_5 负载于成型半焦上，并将催化剂装填于固定床反应器中，脱硝温度在 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 间，空速 $500 \sim 5000\text{h}^{-1}$ 。 V_2O_5/AC 催化剂受烟气中脱硫产物的影响脱硝效率降低明显，不适宜工业化应用。因此，研究一种低温、高效且抗硫中毒的脱硝催化剂势在必行。

发明内容

[0009] 现有技术中关于低温高效脱硝催化剂存在的缺点主要具有如下 2 个方面：

[0010] a) 脱硝活性低；

[0011] b) 操作温度较高。

[0012] 本发明为了解决上述技术问题，本发明开发了一种用于低温下高效脱除 NO_x 的催化剂。脱硝效率高、不易发生中毒失效以及工艺简单。具体来说，本发明提供了如下技术方案。

[0013] 一种含稀土的烟气脱硝催化剂，其特征在于，以炭基材料为载体，负载有 Al_2O_3 、选自 Mn 、 Cu 和 Fe 中的一种或多种金属活性组分、和选自 Ce 和 La 中的任一种或二者的稀土活性组分。其中，各组分的质量含量如下：炭基载体含量为 35—65%、优选 40—60%，所述 Al_2O_3 以铝元素含量计负载含量为 2—5%、优选 3—4%，为所述金属活性组分以金属元素含量计负载含量为 13—26%、优选 21—25%，所述稀土活性组分以稀土元素含量计负载含量为 20—39%、优选 30—39%。

[0014] 优选的，对于所述的催化剂，其中，所述炭基材料为活化半焦。

[0015] 优选的，对于所述的催化剂，其中，所述活化半焦孔密度为 100—300 孔 / 吋²，比表面积为 100—500 m^2/g 。

[0016] 另外，本发明还提供上述任一项所述催化剂的制备方法，其包括下述步骤：

[0017] a) 将成型后的炭基材料使用 10%—25% 硝酸进行超声活化，室温下超声浸渍、干燥；

[0018] b) Al_2O_3 溶胶的负载：在 a) 步骤基础上，活化半焦后过量浸渍法超声负载 Al_2O_3 溶胶，然后进行干燥、煅烧固定；

[0019] c) 金属活性组分的负载：将所欲负载的金属 $\text{Mn}/\text{Cu}/\text{Fe}$ 中的一种或者几种金属化合物配成金属化合物溶液，调节 pH 到 4—6，在 b) 步骤基础上将活性半焦室温下超声过量浸渍于该溶液，抽滤、恒温干燥后煅烧；

[0020] d) 稀土活性组分的负载：在 c) 步骤基础上进行稀土活性组分负载，将稀土活性组分预先配置成水溶液，超声过量浸渍负载并干燥；

[0021] e) 将 d) 过程中所得样品，在惰性氛围下煅烧，所用惰性气体为 N_2 或 He ，煅烧温度为 350—500℃。

[0022] 优选的，对于所述的制备方法，其中，步骤 b) 中，所用的 Al_2O_3 溶胶溶液的浓度为含有 Al_2O_3 质量 1—5%。

[0023] 优选的，对于所述的制备方法，其中，步骤 c) 中，所用的金属活性组分为金属化合物水溶液形式，以金属活性组分计该溶液含有金属活性组分 5%—10%。

[0024] 优选的，对于所述的制备方法，其中，步骤 d) 中，所用的稀土活性组分为稀土化合物水溶液形式，以金属活性组分计该溶液含有金属活性组分 0.5%—2%，优选 1.0—1.5% 的水溶液。

[0025] 优选的,对于所述的制备方法,其中,所述步骤 b) 中,所述超声负载时间为 2—3h,所述干燥是在 110℃ 条件,所述煅烧温度为 350—450℃。

[0026] 优选的,对于所述的制备方法,其中,所述步骤 c) 中,将所述混合溶液所述金属的水溶液,所述条件 pH 值通过柠檬酸调节。

[0027] 优选的,对于所述的制备方法,其中,所述步骤 d) 中,还包括添加酸性配体 1,4-苯二甲酸,将其预先与稀土元素按 1:1.0 ~ 2.0、优选 1:1.0—1.5 的摩尔比混合均匀,超声负载。

[0028] 优选的,对于所述的制备方法,其中,所述步骤 e) 中,所述煅烧时间 2—4h。

[0029] 优选的,对于所述的制备方法,其中,所述步骤 c) 中,所述金属化合物溶液是指以硝酸锰 / 硝酸铜或硝酸铁水溶液形式;所述步骤 d) 中,所述稀土活性组分选自硝酸铈或氧化铈,或者硝酸镧或氧化镧。

[0030] 优选的,对于所述的制备方法,其中,所述步骤 c) 中,所述锻造在温度 350—500℃ 下进行。

[0031] 另外,本发明还提供所述的催化剂在用于烟道气脱硝,或同时脱硝和脱硫中的应用。

[0032] 优选的,对于所述的应用,所述脱硝在 90 ~ 120℃ 下进行。

[0033] 优选的,对于所述的应用,所述脱硝率大于 90%。

[0034] 也就是说,本发明的该催化剂通过用稀硝酸活化炭基材料,然后涂覆氧化铝溶胶,负载金属活性组分和稀土活性组分,最后在惰性气氛下进行干燥、煅烧得到。本发明获得了一种低温(90 ~ 120℃)时烟气脱硝催化效率高且不易发生中毒失效的催化剂。生产成本低、生产工艺简单,尤其适用于火电厂、钢铁厂和烧结厂等大烟气量排放企业。

[0035] 具体来说,通过本发明的方法制备的脱硝催化剂具有如下优点:

[0036] 1、脱硝活性高

[0037] 传统商用烟气脱硝反应温度一般在 180℃—400℃ 之间,低于 180℃ 时脱硝效率明显降低,本脱硝催化剂使用温度为 90 ~ 120℃,在此温度范围内,脱硝效率可达 93% 以上。催化剂选择性高,处理后的尾气可直接排空。

[0038] 2、脱硝反应温度低

[0039] 传统商用烟气脱硝反应温度一般在 320℃—400℃ 之间,本脱硝催化剂使用温度为 90 ~ 120℃,在此温度范围内,NO_x 脱除率可达 93% 以上,并在温度低于 150℃ 的条件下,NO_x 脱除率保持几乎不变。

[0040] 3、工艺简单

[0041] 传统烟气脱硝反应器需置于锅炉省煤器出口与空气预热器入口之间,本脱硝催化剂可直接用于传统烟气脱硫之后,无需加热。无废水、固体废弃物、粉尘等二次污染物生成。

附图说明

[0042] 图 1 是本发明的脱硝催化剂的制备方法概述图;

[0043] 图 2 是本发明优选的实施方案的脱硝催化剂制备流程图。

具体实施方式

[0044] 本发明的脱硝催化剂，主要通过图 1 所示的工艺制成，即先活化半焦，然后涂覆 Al_2O_3 ，接着在其上涂覆活性组分，进行干燥煅烧得到。

[0045] 为解决上述技术问题，本发明优选的实施方案具体如下：

[0046] (1) 一种含稀土的低温高效烟气脱硝催化剂，其特征在于：以炭基材料为催化剂载体，负载有 Al_2O_3 ，以金属 Mn、Cu、Fe 中的一种或几种为活性组分，另添加稀土 Ce、La 中的一种或者几种等作为活性组分助剂，各组分的质量含量如下：其中炭基材料 35%—65%、优选 40—60%，所述 Al_2O_3 以铝元素含量计负载含量为 2—5%、优选 3—4%，为所述金属活性组分以金属元素含量计负载含量为 13—26%、优选 21—25%，所述稀土活性组分以稀土元素含量计负载含量为 20—39%、优选 30—39%。

[0047] 其中各活性组分的负载是分别通过将 Al_2O_3 溶胶溶液、金属活性组分溶液和稀土活性组分溶液负载于碳基载体上而制成该催化剂载体。

[0048] 其中，对于本发明中所述炭基载体，凡是本领域中各种常规的来自煤矿形成的各种半焦均可以用于本发明中，例如褐煤或无烟煤形成的半焦。

[0049] 优选的，在负载于载体上时所配制的溶液质量浓度（质量分数）以及所用的炭基载体含量如下：

[0050] 炭基载体含量为 85—90%；

[0051] 金属活性组分 5%—10%；

[0052] 稀土活性组分助剂 0.5%—2%；

[0053] Al_2O_3 溶液的含量为 1—5%。

[0054] (2) 上述 (1) 所述催化剂的优选材料特征如下：

[0055] a) 所述的炭基材料主要使用活性半焦，比表面积为 100—500 m^2/g ；

[0056] b) 所述的金属盐为可溶性硝酸锰；

[0057] c) 所述的稀土活性助剂为硝酸铈和硝酸镧；

[0058] (3) 按 (1)、(2) 所述的优选催化剂，具体制备步骤如图 1 所示，图 1 是本发明的脱硝催化剂的制备方法简述图，其包括半焦活化、涂覆氧化铝溶液、负载活性组分和干燥煅烧；具体详述如下：

[0059] a) 将成型后的半焦用 10%—25% 硝酸进行超声活化，室温下超声浸渍 2—4h，然后恒温 110℃ 干燥 1.5—3h；

[0060] b) 在 a) 步骤基础上，活化处理后的半焦进行过量浸渍负载 Al_2O_3 溶胶，所负载 Al_2O_3 溶胶溶液的质量分数为 1—5%、优选 1.5%—5%、最优选 1.5—2.5%，超声负载 2—3h 后 110℃ 条件下干燥并煅烧（优选煅烧温度为 350—450℃）2—3h 固定；

[0061] c) 将所用金属 Mn 的化合物配成一定质量分数（以 Mn 元素计，溶液浓度为 5—10%、优选 7—10%；也可以用 Cu 或 Fe 化合物溶液）的 Mn/H₂O 混合溶液，柠檬酸调节 pH 到 4—6，在 b) 步骤基础上室温下进行超声过量浸渍，恒温 110℃ 条件下干燥后煅烧（优选煅烧温度为 350—500℃）1.5—3h；

[0062] d) 在 c) 步骤基础上进行稀土活性组分负载。稀土采用稀土硝酸盐，将其配置成质量分数为 0.5—2%、优选 0.5—1.5% 的水溶液，经超声过量浸渍负载和干燥；

[0063] e) 可选择的，在进行步骤 d) 的时候，还优选同时添加酸性配体，所用酸性配体为 1,4-苯二甲酸，预先与稀土活性组分按 1:1.0 ~ 2.0、优选 1:1.0—1.5 比例混合均匀；

[0064] f) 将 d) 过程中所得样品, 在惰性氛围下进行煅烧 2-4h, 所用惰性气体为 N₂或 He, 煅烧温度为 350-500℃。

[0065] g) 所得催化剂在 90 ~ 120℃条件下进行烟气脱硝活性检测, NO_x脱除率大于 90%。

[0066] 下面通过具体实施例来说明本发明的催化剂如何制备, 如图 2 所示, 本发明的实施例 1-4 的脱硝催化剂的制备方法流程图; 具体详述如下实施例:

[0067] 实施例 1:

[0068] 将市售的半焦机械成型(购自厂家: 陕西榆林市的德润选煤设备有限公司, 以下实施例均与此相同, 其含有以质量计的下述水分: 17.96; 灰分 20.12; 挥发分 29.19; 固定碳 50.69; 全硫 1.20), 孔密度 100—300 孔 / 时²。取 20% 稀硝酸过量浸渍半焦载体, 浸渍活化 2h, 室温下超声(宁波新芝生物科技股份有限公司 SB-25-12DT, 20-80KHz) 浸渍 2h, 然后恒温 110℃干燥 2h; 在此基础上, 活化处理后的半焦进行过量浸渍负载 Al₂O₃溶胶, 将预先配置好的质量分数为 1% 的 Al₂O₃溶液超声负载 2h, 之后 110℃干燥并在 400℃条件下煅烧 3h 固定; 将可溶性 Mn 盐配置成质量分数为 5% (以锰含量计) 的水溶液, 所述可溶性 Mn 盐为硝酸锰。将上述硝酸锰溶液在 30℃下超声浸渍 2h, 之后恒温 110℃干燥 2h 并 450℃条件下煅烧 3h; 将可溶性铈盐配置成质量分数为 2% 的水溶液, 所述可溶性 Ce 盐为 Ce(NO₃)₃ • 6H₂O, 柠檬酸调节 pH 值为 4, 经超声过量浸渍负载 2h, 110℃干燥 2h 并 450℃条件下煅烧 3h; 煅烧在 N₂氛围下。

[0069] 其中, Al 元素、金属 Mn 元素与稀土 Ce 元素在载体上的负载量由 X 射线能谱仪 EDS 测定(布鲁克 bruker, signal processing linit), 三者负载量分别为 2.10%、21.3% 和 32.5%。将上述所得催化剂在实验室搭建的催化剂评价测试系统进行脱除 NO_x 性能测试, 得 NO_x转化率为 91%。

[0070] 实施例 2:

[0071] 将市售的半焦机械成型, 孔密度为 100—300 孔 / 时², 经 10% 稀硝酸活化, 室温下超声浸渍 4h, 然后恒温 110℃干燥 2h; 在此基础上, 活化处理后的半焦进行过量浸渍负载 Al₂O₃溶胶, 所用 Al₂O₃为质量分数为 1.5%, 超声负载 2h 后 110℃条件下干燥 2h 并在温度 400℃条件下煅烧 2h 固定; 可溶性硝酸锰配置为以锰含量计其质量分数 7% 的水溶液, 在上述基础上室温 30℃下进行超声浸渍 3h, 恒温 110℃干燥 2h 并 450℃条件下煅烧 3h; 将 Ce(NO₃)₃ • 6H₂O 和所用酸性配体 1,4—苯二甲酸, 预先按 1:1.5 摩尔比混合均匀, 配置成含 Ce(NO₃)₃的质量分数为 2% 的水溶液, 柠檬酸调节 pH 值为 6, 经超声过量浸渍负载 2h, 110℃干燥 3h 并 450℃条件下煅烧 2h; 煅烧在 N₂氛围下进行;

[0072] 其中, Al 元素、金属 Mn 元素与稀土 Ce 元素在载体上的负载量由 EDS 测定, 三者负载量分别为 3.05%、17.6% 和 38.4%。将上述所得催化剂在实验室搭建的催化剂评价测试系统进行脱除 NO_x 性能测试, 得 NO_x转化率为 93%。

[0073] 实施例 3:

[0074] 将市售的半焦机械成型, 孔密度为 100—300 孔 / 时², 取 25% 稀硝酸过量浸渍半焦进行活化, 室温下超声浸渍活化 3h, 然后恒温 110℃干燥 2h; 活化后的半焦进行过量浸渍负载 Al₂O₃溶胶, 所用 Al₂O₃为质量分数为 2%, 超声负载 2h 后 110℃条件下干燥 3h 并在 450℃条件下煅烧 3h 固定; 载体浸入可溶性硝酸锰溶液中, 其中该溶液为预先配置好的的以锰含量计其质量分数为 8% 的水溶液, 在上述基础上室温 30℃下进行超声浸渍 2h, 110℃恒温干

燥 3h 并在 350℃ 条件下煅烧 3h 固定；将预先将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与所用酸性配体 1,4—苯二甲酸按 1:2.0 摩尔比混合均匀，配置成含 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的质量分数为 1.5% 的水溶液，柠檬酸调节 pH 值为 5；经超声过量浸渍负载 2h，110℃ 干燥 3h 并在 500℃ 条件下煅烧 2h；煅烧在 N_2 气氛围下；

[0075] 其中，Al 元素、金属 Mn 元素与稀土 Ce 元素在载体上的负载量由 EDS 测定，三者负载量分别为 3.7%、23.6% 和 26.9%。将上述所得催化剂在实验室搭建的催化剂评价测试系统进行脱除 NO_x 性能测试，得 NO_x 转化率为 92%。

[0076] 实施例 4：

[0077] 将市售的半焦机械成型，得孔密度为 100—300 孔 / 时² 的载体，取 15% 稀硝酸过量浸渍半焦进行活化，室温下超声浸渍活化 3h，然后恒温 110℃ 干燥 2h；活化后的半焦进行过量浸渍负载 Al_2O_3 溶胶，所用 Al_2O_3 为质量分数为 2.5%，超声负载 2h 后 110℃ 条件下干燥并 350℃ 煅烧 3h 固定；载体浸入可溶性硝酸锰溶液中，其中该溶液为预先配置好的的以锰含量计其质量分数为 9% 的水溶液。在上述基础上室温 30℃ 下进行超声浸渍 3h，110℃ 恒温干燥 3h 并在 350℃ 条件下煅烧 2h 固定；预先将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与所用酸性配体 1,4—苯二甲酸按 1:1.0 摩尔比混合均匀，配置成含 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的质量分数为 1.5% 的水溶液，柠檬酸调节 pH 值为 4；经超声过量浸渍负载 2h，110℃ 干燥 3h 并 350℃ 条件下煅烧 2h；所得载体在 N_2 气惰性氛围下进行煅烧；

[0078] 其中，Al 元素、金属 Mn 元素与稀土 Ce 元素在载体上的负载量由 EDS 测定，三者负载量分别为 4.26%、24.8% 和 37.9%。将上述所得催化剂在实验室搭建的催化剂评价测试系统进行脱除 NO_x 性能测试，得 NO_x 转化率为 95%。

[0079] 实施例 5：

[0080] 将市售的半焦机械成型，孔密度为 100—300 孔 / 时²，经 15% 稀硝酸活化，室温下超声浸渍 3h，然后恒温 110℃ 干燥 2h；在此基础上，活化处理后的半焦进行过量浸渍负载 Al_2O_3 溶胶，所用 Al_2O_3 为质量分数为 3%，超声负载 2h 后 110℃ 条件下干燥 2h 并在温度 400℃ 条件下煅烧 2h 固定；可溶性铜盐为质量分数 5% 的水溶液，所述 5% 的可溶性铜盐为硝酸铜，以铜含量计。在上述基础上室温 30℃ 下进行超声浸渍 3h，恒温 110℃ 干燥 2h 并 500℃ 条件下煅烧 3h；将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和所用酸性配体 1,4—苯二甲酸，预先按 1:1.5 摩尔比混合均匀，配置成含 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的质量分数为 1.0% 的水溶液，柠檬酸调节 pH 值为 5，经超声过量浸渍负载 2h，110℃ 干燥 3h 并 450℃ 条件下煅烧 3h；煅烧在 N_2 气氛围下；

[0081] 其中，Al 元素、金属 Cu 元素与稀土 Ce 元素在载体上的负载量由 X 射线能谱仪 EDS 测定，三者负载量分别为 4.52%、24.8% 和 30.0%。将上述所得催化剂在实验室搭建的催化剂评价测试系统进行脱除 NO_x 性能测试，得 NO_x 转化率为 91%。

[0082] 实施例 6：

[0083] 将市售的半焦机械成型，孔密度为 100—300 孔 / 时²，经 20% 稀硝酸活化，室温下超声浸渍 4h，然后恒温 110℃ 干燥 2h；在此基础上，活化处理后的半焦进行过量浸渍负载 Al_2O_3 溶胶，所用 Al_2O_3 为质量分数为 5%，超声负载 2h 后 110℃ 条件下干燥 2h 并在温度 350℃ 条件下煅烧 2h 固定；可溶性硝酸铁配置为以铁含量计其质量分数 5% 的水溶液，在上述基础上室温 30℃ 下进行超声浸渍 3h，恒温 110℃ 干燥 2h 并 450℃ 条件下煅烧 3h；将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和所用酸性配体 1,4—苯二甲酸，预先按 1:1.5 摩尔比混合均匀，配置成

含 Ce(NO₃)₃ 的质量分数为 0.5% 的水溶液, 柠檬酸调节 pH 值为 6, 经超声过量浸渍负载 2h, 110℃ 干燥 3h 并 450℃ 条件下煅烧 2h; 煅烧在 N₂ 氛围下;

[0084] 其中, Al 元素、金属 Fe 元素与稀土 Ce 元素在载体上的负载量由 X 射线能谱仪 EDS 测定, 三者负载量分别为 5.23%、14.8% 和 27.2%。将上述所得催化剂在实验室搭建的催化剂评价测试系统进行脱除 NO_x 性能测试, 得 NO_x 转化率为 90%。

[0085] 对比例

[0086] 与实施例 1 基本相同, 不同之处仅在于省略了活性组分 Al₂O₃ 的负载步骤, 制得的催化剂用于脱硝评价后, 其脱硝率达到 83%。

[0087] 性能评价方法:

[0088] 将上面实施例 1-4 制备的催化剂按照下述操作进行脱硝性能的评价:

[0089] 将上述过程制得的催化剂置于固定床反应器中, 升温至 90℃ 开始通气, 并以 10℃ 为温度阶, 在 90 ~ 150℃ 范围内测定了该催化剂的 NO_x 脱除性能。其中常压下模拟烟气的组成成分为: 850 ppm/min NO_x; 950 ppm/min NH₃; 30 ml/min O₂; N₂ 968 ml/min, N₂ 为平衡气。测试时, 空速 10000 h⁻¹; 测试持续时间 72h, NO_x 脱除率 > 90% (实施例 1-6 的催化剂分别为 91%、93%、92%、95%、91% 和 90%), 实施例 1-6 制备的催化剂均未失活。

[0090] 所述模拟气体, 在通入固定床反应器之前经过混气室, 充分混匀并预加热到 90℃ (与反应系统相同的温度)。

[0091] 所述催化剂 NO_x 脱除率是计算得到, 由 testo350 烟气分析仪分别测定入口烟气中 NO_x 含量和出口烟气中 NO_x 含量, 最终得到过程中转化 NO_x 的量, 即 NO_x 脱除率 (以氮氧化物中所含的主要成分 NO 的含量的变化来计算转化率)。

[0092] 所述实施例 1-4 的催化剂未失活, 是指经 72h 测试后, 催化剂活性保持不变。

[0093] 采用与上面评价实施例 1-4 的催化剂的 NO_x 的脱除率相同的条件和装置, 对于传统商用的钒钨钛催化剂的活性进行评价, 结果如下:

[0094] 1、本发明的催化剂脱硝活性高

[0095] 传统商用烟气脱硝反应温度一般在 180℃ ~ 400℃ (采用传统商用的钨钛催化剂 (锐钛型钛白粉) 的型号: PC-200, 出售厂家: 上海澎博钛白粉有限公司) 之间, 低于 180℃ 时脱硝效率明显降低, 本脱硝催化剂使用温度为 90 ~ 120℃, 在此温度范围内, 脱硝效率可达 93% 以上。催化剂选择性高, 处理后的尾气可直接排空。

[0096] 2、本发明的催化剂的脱硝反应温度低

[0097] 传统商用烟气脱硝反应温度一般在 320℃ ~ 400℃ 之间 (采用传统商用的钒钛催化剂的型号: TX100, 出售厂家: 上海莎博化工出售), 本脱硝催化剂使用温度为 90 ~ 120℃, 在此温度范围内, NO_x 脱除率最高可达 93% 以上, 并在温度低于 150℃ 的条件下, NO_x 脱除率保持几乎不变。

[0098] 3、工艺简单

[0099] 传统烟气脱硝反应器需置于锅炉省煤器出口与空气预热器入口之间, 本脱硝催化剂可直接用于传统烟气脱硫之后, 无需加热。无废水、固体废弃物、粉尘等二次污染物生成。

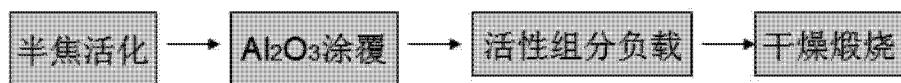


图 1

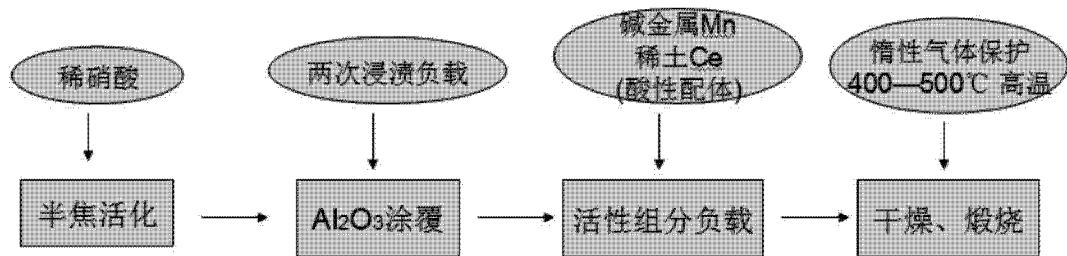


图 2