



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107252693 A

(43)申请公布日 2017.10.17

(21)申请号 201710578236.7

(22)申请日 2017.07.16

(71)申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1号

(72)发明人 罗士平 周兴蒙 谢爱娟 黄晓燕  
陶风 姚超 左士祥 李霞章

(51)Int.Cl.

*B01J 23/889*(2006.01)

*B01D 53/86*(2006.01)

*B01D 53/56*(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

一种V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>包覆MnO<sub>2</sub>-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/凹凸棒粘土低温脱硝催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明属于烟气脱硝领域,尤其涉及一种V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>包覆MnO<sub>2</sub>-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/凹凸棒粘土低温脱硝催化剂及其制备方法。以凹凸棒粘土为载体,负载的活性组分为γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MnO<sub>2</sub>,最后包覆V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>保护层,制得V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>包覆MnO<sub>2</sub>-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/凹凸棒粘土低温脱硝催化剂。该催化剂具有脱硝性能高、最高活性温度低、温度区间广、抗SO<sub>2</sub>性能优异、稳定性高、价格低廉、机械强度高、易于成型的特点。

1. 一种 $V_2O_5$ 包覆 $MnO_2-\gamma-Fe_2O_3$ /凹凸棒粘土低温脱硝催化剂,其特征在于:所述催化剂按照重量百分比其组成为: $V_2O_5$  10~40%, $MnO_2$  1~3%, $\gamma-Fe_2O_3$  5~11%,凹凸棒粘土46~76%,该催化剂以凹凸棒粘土为载体,负载的活性组分为 $\gamma-Fe_2O_3$ 和 $MnO_2$ ,最后包覆 $V_2O_5$ 。

2. 如权利要求1所述的 $V_2O_5$ 包覆 $MnO_2-\gamma-Fe_2O_3$ /凹凸棒粘土低温脱硝催化剂,其特征在于:所述 $MnO_2$ 与 $\gamma-Fe_2O_3$ 的摩尔比为0.1~0.5:1。

3. 如权利要求1所述的 $V_2O_5$ 包覆 $MnO_2-\gamma-Fe_2O_3$ /凹凸棒粘土低温脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:所述制备方法的具体操作步骤包括:

(1) 将凹凸棒粘土充分分散于去离子水中,制得浆料;向浆料中加入等质量的 $FeCl_3$ 和 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,室温下充分搅拌,得到混合浆料;搅拌完成后用氨水调节pH到8~9,继续搅拌,形成分散液,加入硝酸锰溶液于分散液中,搅拌均匀,烘干,在300℃条件下焙烧2h,制得 $MnO_2-\gamma-Fe_2O_3/ATP$ ;

(2) 称取摩尔比为1~3:2~5:30~60的 $V_2O_5$ 、苯甲醇和异丙醇并混合,90℃下冷凝回流4h,最后离心去除下层未反应的 $V_2O_5$ ,上层液体是 $VO_x$ 溶胶;将步骤(1)制备的 $MnO_2-\gamma-Fe_2O_3/ATP$ 研磨过筛,分散于无水乙醇中,超声分散,形成分散液,将 $VO_x$ 溶胶加入分散液中,同时滴加去离子水控制 $VO_x$ 溶胶的水解,搅拌均匀后在50℃条件下老化2天,在300℃条件下焙烧3h,制得 $V_2O_5$ 包覆 $MnO_2-\gamma-Fe_2O_3$ /凹凸棒粘土低温脱硝催化剂。

4. 如权利要求3所述的 $V_2O_5$ 包覆 $MnO_2-\gamma-Fe_2O_3$ /凹凸棒粘土低温脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中的浆料浓度为9g/100mL。

5. 如权利要求3所述的 $V_2O_5$ 包覆 $MnO_2-\gamma-Fe_2O_3$ /凹凸棒粘土低温脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(2)中的 $V_2O_5$ 、苯甲醇和异丙醇的摩尔比为1:4:40。

## 一种V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>包覆MnO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/凹凸棒粘土低温脱硝催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于烟气脱硝领域,尤其涉及一种V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>包覆MnO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/凹凸棒粘土低温脱硝催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] NO<sub>x</sub>是一种严重的大气污染物,主要产生于发电厂及汽车尾气,会引发酸雨、光学烟雾等众多环境污染。氨气选择性催化还原(selective catalytic reduction, NH<sub>3</sub>-SCR)被认为是目前使用最广泛而有效的烟气脱硝技术。该方法以氨气为还原气体,在催化剂的催化作用下将NO<sub>x</sub>催化还原为无毒的N<sub>2</sub>,具有脱硝效率高,装置简单,无二次污染等诸多优点。V-W-Ti系列催化剂是目前使用最多的催化剂,但该体系催化剂载体强度低,活性组分所需反应温度较高,一般在573~673K左右,最高活性温度为590~600K,且在该温度下活性组分V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>容易挥发,造成人身伤害,同时该系列催化剂反应窗口较窄,限制了其广泛应用。因此,开发具有低温,宽活性窗口的脱硝催化剂显得十分必要。中国专利CN104772162A公开了一种以ZSM-5为载体,负载Mn、Fe、Ce、Zr等多种过渡金属的低温脱硝催化剂,该方法将Mn、Fe、Ce、Zr的硝酸盐及其醋酸盐溶于去离子水,采用浸渍法将其负载于ZSM-5上面,高温煅烧制得Ce-Zr-Mn-Fe/ZSM-5低温催化剂。但该催化剂的不足之处在于:(1)多种过渡金属的掺杂会增加催化剂的成本;(2)单纯Fe的硝酸盐前驱体的使用不能形成Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的脱硝最优晶型,影响其脱硝活性,同时较高的焙烧温度会使部分过渡金属烧结,不能形成过渡金属之间的最优组合;(3)加入的Ce不能形成均匀的Ce包覆层而有效地保护活性金属,抗SO<sub>2</sub>性能不足。

### 发明内容

[0003] 为了解决现有烟气脱硝催化剂存在最高活性温度高、反应活性区间窄、抗SO<sub>2</sub>性能不足、催化剂载体价格昂贵、载体强度低的问题,本发明提供一种V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>包覆MnO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/凹凸棒粘土低温脱硝催化剂。

[0004] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>包覆MnO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/凹凸棒粘土低温脱硝催化剂,所述催化剂按照重量百分比其组成为:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>为10~40%, MnO<sub>2</sub>为1~3%,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为5~11%,凹凸棒粘土(ATP)为46~76%,该催化剂以凹凸棒粘土为载体,负载的活性组分为 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MnO<sub>2</sub>,最后包覆V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>保护层,制得V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>包覆MnO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/凹凸棒粘土低温脱硝催化剂。其中, MnO<sub>2</sub>与 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔比为0.1~0.5:1。

[0005] 一种V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>包覆MnO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/凹凸棒粘土低温脱硝催化剂的制备方法,其具体操作步骤包括:

[0006] (1) 将凹凸棒粘土充分分散于去离子水中,制得浆料;向浆料中加入等质量的FeCl<sub>3</sub>和FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,室温下充分搅拌,得到混合浆料;搅拌完成后用氨水调节pH到8~9,继续搅拌,形成分散液,加入硝酸锰溶液于分散液中,搅拌均匀,烘干,在300℃条件下焙烧2h,制得MnO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ATP(简称Mn-Fe/ATP);

[0007] (2) 称取摩尔比为1~3:2~5:30~60的 $V_2O_5$ 、苯甲醇和异丙醇并混合,90℃下冷凝回流4h,最后离心去除下层未反应的 $V_2O_5$ ,上层液体是 $VO_x$ 溶胶;将步骤(1)制备的 $MnO_2-\gamma-Fe_2O_3/ATP$ 研磨过筛,分散于无水乙醇中,超声分散,形成分散液,将 $VO_x$ 溶胶加入分散液中,同时滴加去离子水控制 $VO_x$ 溶胶的水解,搅拌均匀后在50℃条件下老化2天,在300℃条件下焙烧3h,制得 $V_2O_5$ 包覆 $MnO_2-\gamma-Fe_2O_3/凹凸棒粘土$ 低温脱硝催化剂(简称 $V@Mn-Fe/ATP$ )。

[0008] 作为优选,步骤(1)中的浆料浓度为9g/100mL。

[0009] 作为优选,步骤(2)中的 $V_2O_5$ 、苯甲醇和异丙醇的摩尔比为1:4:40。

[0010] 本发明的有益效果:本发明以价格低廉且大比表面积的凹凸棒粘土为载体,以 $\gamma-Fe_2O_3$ 和 $MnO_2$ 为活性物质,最后通过控制 $VO_x$ 溶胶的水解制备了具有介孔壳核结构的脱硝催化剂。一方面,凹凸棒粘土含有Mg、Al、Fe成分,具有一定的脱硝能力,另一方面,凹凸棒粘土本体具有纤维状结构,有利于活性组分与反应气体的充分接触。 $\gamma-Fe_2O_3$ 是 $Fe_2O_3$ 的一种晶型,经过大量实验发现,在Fe系催化剂中, $\gamma-Fe_2O_3$ 具有最佳活性、中高温脱硝效率高、脱硝能力最突出的优点,并且还能减少 $N_2O$ 的生成,进一步提升了催化剂的 $N_2$ 选择性。 $MnO_2$ 降低了最高活性温度,且提高了催化剂低温活性,拓宽了催化剂低温活性区间。常规 $Fe_2O_3$ 和/或 $MnO_2$ 为活性物质的催化剂不够稳定, $MnO_2$ 和 $\gamma-Fe_2O_3$ 能够实现优势互补,大幅度地提高了催化剂的稳定性,并且也使得催化剂的活性温度区间进一步拓宽。形成的壳核结构减少了催化剂活性金属在高温下的烧结聚集, $SO_2$ 在通过核壳结构过程中会与 $V_2O_5$ 反应,避免活性组分直接与 $SO_2$ 接触形成硫酸盐或者硝酸盐而失活,提升了催化剂的抗 $SO_2$ 性能,同时 $V_2O_5$ 在200℃左右容易与 $SO_2$ 反应生成硫酸钒,提升了催化剂低温下的表面酸性,在 $NH_3-SCR$ 反应中, $NH_3$ 作为一种碱性气体,会吸附在催化剂的酸性位上形成 $NH_4^+$ ,然后与NO氧化后的 $NO_2$ 反应形成亚硝酸盐,最后分解为无毒的 $N_2$ ,提高了NO转化为 $N_2$ 的效率。因此,本发明制备的催化剂具有脱硝性能高、最高活性温度低、温度区间广、抗 $SO_2$ 性能优异、稳定性高、价格低廉、机械强度高、易于成型的特点。

[0011] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步地说明。

## 附图说明

[0012] 图1为实施例4制备的 $Mn-Fe(0.4)/ATP$ 的TEM图。

[0013] 图2为实施例4制备的30wt% $V@Mn-Fe(0.4)/ATP$ 的TEM图。

[0014] 图3为ATP、 $\gamma-Fe_2O_3$ 、对比例2制备的 $\gamma-Fe_2O_3/ATP$ 、实施例4制备的 $Mn-Fe(0.4)/ATP$ 和30wt% $V@Mn-Fe(0.4)/ATP$ 的XRD图,其中,横坐标是 $2\theta$ 角度,纵坐标是衍射峰强度。

## 具体实施方式

[0015] 本发明下面将通过参考实施例进行更详细的描述,但本发明的保护范围并不受限于这些实施例。

[0016] 实施例1

[0017] 将凹凸棒粘土充分分散于去离子水中,制得浓度为9g/100mL的浆料;量取100mL浆料,向浆料中分别加入0.81g的 $FeCl_3$ 和等量的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,室温下充分搅拌2h,得到混合浆料;搅拌完成后用氨水调节pH到8~9,继续搅拌1h,形成分散液,加入0.14g的50wt%硝酸锰溶液于分散液中,搅拌均匀;80℃烘干,在300℃马弗炉中焙烧2h,制得 $MnO_2-\gamma-Fe_2O_3(0.1)/$

ATP(简称Mn-Fe(0.1)/ATP,0.1为MnO<sub>2</sub>和 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔比)。

[0018] 将凹凸棒粘土充分分散于去离子水中,制得浓度为9g/100mL的浆料;量取100mL浆料,向浆料中分别加入0.81g的FeCl<sub>3</sub>和等量的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,室温下充分搅拌2h,得到混合浆料;搅拌完成后用氨水调节pH到8~9,继续搅拌1h,形成分散液,加入0.28g的50wt%硝酸锰溶液于分散液中,搅拌均匀;80℃烘干,在300℃马弗炉中焙烧2h,制得MnO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.2)/ATP(简称Mn-Fe(0.2)/ATP,0.2为MnO<sub>2</sub>和 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔比)。

[0019] 将凹凸棒粘土充分分散于去离子水中,制得浓度为9g/100mL的浆料;量取100mL浆料,向浆料中分别加入0.81g的FeCl<sub>3</sub>和等量的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,室温下充分搅拌2h,得到混合浆料;搅拌完成后用氨水调节pH到8~9,继续搅拌1h,形成分散液,加入0.42g的50wt%硝酸锰溶液于分散液中,搅拌均匀;80℃烘干,在300℃马弗炉中焙烧2h,制得MnO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.3)/ATP(简称Mn-Fe(0.3)/ATP,0.3为MnO<sub>2</sub>和 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔比)。

[0020] 将凹凸棒粘土充分分散于去离子水中,制得浓度为9g/100mL的浆料;量取100mL浆料,向浆料中分别加入0.81g的FeCl<sub>3</sub>和等量的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,室温下充分搅拌2h,得到混合浆料;搅拌完成后用氨水调节pH到8~9,继续搅拌1h,形成分散液,加入0.56g的50wt%硝酸锰溶液于分散液中,搅拌均匀;80℃烘干,在300℃马弗炉中焙烧2h,制得MnO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.4)/ATP(简称Mn-Fe(0.4)/ATP,0.4为MnO<sub>2</sub>和 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔比)。

[0021] 将凹凸棒粘土充分分散于去离子水中,制得浓度为9g/100mL的浆料;量取100mL浆料,向浆料中分别加入0.81g的FeCl<sub>3</sub>和等量的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,室温下充分搅拌2h,得到混合浆料;搅拌完成后用氨水调节pH到8~9,继续搅拌1h,形成分散液,加入0.71g的50wt%硝酸锰溶液于分散液中,搅拌均匀;80℃烘干,在300℃马弗炉中焙烧2h,制得MnO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.5)/ATP(简称Mn-Fe(0.5)/ATP,0.5为MnO<sub>2</sub>和 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔比)。

#### [0022] 实施例2

[0023] (1) 将凹凸棒粘土充分分散于去离子水中,制得浓度为9g/100mL的浆料;量取100mL浆料,向浆料中分别加入0.81g的FeCl<sub>3</sub>和等量的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,室温下充分搅拌2h,得到混合浆料;搅拌完成后用氨水调节pH到8~9,继续搅拌1h,形成分散液,加入0.56g的50wt%硝酸锰溶液于分散液中,搅拌均匀;80℃烘干,在300℃马弗炉中焙烧2h,制得Mn-Fe(0.4)/ATP,其中0.4为MnO<sub>2</sub>和 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔比。

[0024] (2) 称取1.5g的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末、3.56g苯甲醇和19.8g异丙醇(摩尔比=1:4:40)置于三口烧瓶中,90℃下冷凝回流4h,最后离心去除未反应的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,上层液体是V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量为30mg/mL的VO<sub>x</sub>溶胶。将步骤(1)制备的Mn-Fe(0.4)/ATP研磨过筛,取6g分散于无水乙醇中,超声分散30min,形成分散液,加入VO<sub>x</sub>溶胶于分散液中,同时滴加60mL去离子水控制VO<sub>x</sub>溶胶的水解,搅拌均匀后50℃老化2天,300℃焙烧3h,制得10wt%V@Mn-Fe(0.4)/ATP,其中V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>质量为该催化剂的10%。

#### [0025] 实施例3

[0026] (1) 将凹凸棒粘土充分分散于去离子水中,制得浓度为9g/100mL的浆料;量取100mL浆料,向浆料中分别加入0.81g的FeCl<sub>3</sub>和等量的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,室温下充分搅拌2h,得到混合浆料;搅拌完成后用氨水调节pH到8~9,继续搅拌1h,形成分散液,加入0.56g的50wt%硝酸锰溶液于分散液中,搅拌均匀;80℃烘干,在300℃马弗炉中焙烧2h,制得Mn-Fe(0.4)/ATP,其中0.4为MnO<sub>2</sub>和 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔比。

[0027] (2) 称取1.5g的 $V_2O_5$ 粉末、3.56g苯甲醇和19.8g异丙醇(摩尔比=1:4:40)置于三口烧瓶中,90℃下冷凝回流4h,最后离心去除未反应的 $V_2O_5$ ,上层液体是 $V_2O_5$ 含量为30mg/mL的 $VO_x$ 溶胶。将步骤(1)制备的Mn-Fe(0.4)/ATP研磨过筛,取3g分散于无水乙醇中,超声分散30min,形成分散液,加入 $VO_x$ 溶胶于分散液中,同时滴加60mL去离子水控制 $VO_x$ 溶胶的水解,搅拌均匀后50℃老化2天,300℃焙烧3h,制得20wt%V@Mn-Fe(0.4)/ATP,其中 $V_2O_5$ 质量为该催化剂的20%。

#### [0028] 实施例4

[0029] (1) 将凹凸棒粘土充分分散于去离子水中,制得浓度为9g/100mL的浆料;量取100mL浆料,向浆料中分别加入0.81g的 $FeCl_3$ 和等量的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,室温下充分搅拌2h,得到混合浆料;搅拌完成后用氨水调节pH到8~9,继续搅拌1h,形成分散液,加入0.56g的50wt%硝酸锰溶液于分散液中,搅拌均匀;80℃烘干,在300℃马弗炉中焙烧2h,制得Mn-Fe(0.4)/ATP,其中0.4为 $MnO_2$ 和 $\gamma-Fe_2O_3$ 的摩尔比。

[0030] (2) 称取1.5g的 $V_2O_5$ 粉末、3.56g苯甲醇和19.8g异丙醇(摩尔比=1:4:40)置于三口烧瓶中,90℃下冷凝回流4h,最后离心去除未反应的 $V_2O_5$ ,上层液体是 $V_2O_5$ 含量为30mg/mL的 $VO_x$ 溶胶。将步骤(1)制备的Mn-Fe(0.4)/ATP研磨过筛,取2g分散于无水乙醇中,超声分散30min,形成分散液,加入 $VO_x$ 溶胶于分散液中,同时滴加60mL去离子水控制 $VO_x$ 溶胶的水解,搅拌均匀后50℃老化2天,300℃焙烧3h,制得30wt%V@Mn-Fe(0.4)/ATP,其中 $V_2O_5$ 质量为该催化剂的30%。

#### [0031] 实施例5

[0032] (1) 将凹凸棒粘土充分分散于去离子水中,制得浓度为9g/100mL的浆料;量取100mL浆料,向浆料中分别加入0.81g的 $FeCl_3$ 和等量的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,室温下充分搅拌2h,得到混合浆料;搅拌完成后用氨水调节pH到8~9,继续搅拌1h,形成分散液,加入0.56g的50wt%硝酸锰溶液于分散液中,搅拌均匀;80℃烘干,在300℃马弗炉中焙烧2h,制得Mn-Fe(0.4)/ATP,其中0.4为 $MnO_2$ 和 $\gamma-Fe_2O_3$ 的摩尔比。

[0033] (2) 称取1.5g的 $V_2O_5$ 粉末、3.56g苯甲醇和19.8g异丙醇(摩尔比=1:4:40)置于三口烧瓶中,90℃下冷凝回流4h,最后离心去除未反应的 $V_2O_5$ ,上层液体是 $V_2O_5$ 含量为30mg/mL的 $VO_x$ 溶胶。将步骤(1)制备的Mn-Fe(0.4)/ATP研磨过筛,取1.5g分散于无水乙醇中,超声分散30min,形成分散液,加入 $VO_x$ 溶胶于分散液中,同时滴加60mL去离子水控制 $VO_x$ 溶胶的水解,搅拌均匀后50℃老化2天,300℃焙烧3h,制得40wt%V@Mn-Fe(0.4)/ATP,其中 $V_2O_5$ 质量为该催化剂的40%。

#### [0034] 对比例1

[0035] 将实施例4制备催化剂步骤中的 $\gamma-Fe_2O_3$ 制备过程去掉,具体操作步骤如下:

[0036] (1) 将凹凸棒粘土充分分散于去离子水中,制得浓度为9g/100mL的浆料,室温下充分搅拌2h,然后用氨水调节pH到8~9,继续搅拌1h,形成分散液,加入0.56g的50wt%硝酸锰溶液于分散液中,搅拌均匀;80℃烘干,在300℃马弗炉中焙烧2h,制得 $MnO_2$ /ATP。

[0037] (2) 称取1.5g的 $V_2O_5$ 粉末、3.56g苯甲醇和19.8g异丙醇(摩尔比=1:4:40)置于三口烧瓶中,90℃下冷凝回流4h,最后离心去除未反应的 $V_2O_5$ ,上层液体是 $V_2O_5$ 含量为30mg/mL的 $VO_x$ 溶胶。将步骤(1)制备的 $MnO_2$ /ATP研磨过筛,取2g分散于无水乙醇中,超声分散30min,形成分散液,加入 $VO_x$ 溶胶于分散液中,同时滴加60mL去离子水控制 $VO_x$ 溶胶的水解,搅拌均匀

后50℃老化2天,300℃焙烧3h,制得V@MnO<sub>2</sub>/ATP。

[0038] 对比例2

[0039] 将实施例4制备催化剂步骤中的MnO<sub>2</sub>制备过程去掉,具体操作步骤如下:

[0040] (1)将凹凸棒粘土充分分散于去离子水中,制得浓度为9g/100mL的浆料;量取100mL浆料,向浆料中分别加入0.81g的FeCl<sub>3</sub>和等量的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,室温下充分搅拌2h,得到混合浆料;搅拌完成后用氨水调节pH到8~9,继续搅拌1h,形成分散液;80℃烘干,在300℃马弗炉中焙烧2h,制得γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ATP。

[0041] (2)称取1.5g的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末、3.56g苯甲醇和19.8g异丙醇(摩尔比=1:4:40)置于三口烧瓶中,90℃下冷凝回流4h,最后离心去除未反应的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,上层液体是V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量为30mg/mL的VO<sub>x</sub>溶胶。将步骤(1)制备的γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ATP研磨过筛,取2g分散于无水乙醇中,超声分散30min,形成分散液,加入VO<sub>x</sub>溶胶于分散液中,同时滴加60mL去离子水控制VO<sub>x</sub>溶胶的水解,搅拌均匀后50℃老化2天,300℃焙烧3h,制得V@γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ATP。

[0042] 对比例3

[0043] 将实施例4催化剂中的FeCl<sub>3</sub>和FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O前驱体用Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O替换,具体操作步骤如下:

[0044] (1)将凹凸棒粘土充分分散于去离子水中,制得浓度为9g/100mL的浆料;量取100mL浆料,向浆料中分别加入1.21g的Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和1.00g的Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O,室温下充分搅拌2h,得到混合浆料;搅拌完成后用氨水调节pH到8~9,继续搅拌1h,形成分散液,分别加入0.56g的50wt%硝酸锰溶液于分散液中,搅拌均匀;80℃烘干,在300℃马弗炉中焙烧2h,制得Mn-Fe(0.4)/ATP,其中0.4为MnO<sub>2</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔比,得到的不是γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而是普通晶型的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;对比例3中Fe<sup>2+</sup>和Fe<sup>3+</sup>的含量与实施例4中Fe<sup>2+</sup>和Fe<sup>3+</sup>的含量相等。

[0045] (2)称取1.5g的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末、3.56g苯甲醇和19.8g异丙醇(摩尔比=1:4:40)置于三口烧瓶中,90℃下冷凝回流4h,最后离心去除未反应的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,上层液体是V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量为30mg/mL的VO<sub>x</sub>溶胶。将步骤(1)制备的Mn-Fe(0.4)/ATP研磨过筛,取2g分散于无水乙醇中,超声分散30min,形成分散液,加入VO<sub>x</sub>溶胶于分散液中,同时滴加60mL去离子水控制VO<sub>x</sub>溶胶的水解,搅拌均匀后50℃老化2天,300℃焙烧3h,制得30wt%V@Mn-Fe(0.4)/ATP,其中V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>质量为该催化剂的30%。

[0046] 对比例4

[0047] 将实施例4中制备VO<sub>x</sub>溶胶的前驱体用偏钒酸铵替换,将V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>作为活性物质,制备V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>三种成分共掺杂的脱硝催化剂,具体操作步骤如下:

[0048] (1)将凹凸棒粘土充分分散于去离子水中,制得浓度为9g/100mL的浆料;量取100mL浆料,向浆料中分别加入0.81g的FeCl<sub>3</sub>和等量的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,室温下充分搅拌2h,得到混合浆料;搅拌完成后用氨水调节pH到8~9,继续搅拌1h,形成分散液,加入0.56g的50wt%硝酸锰溶液于分散液中,搅拌均匀;80℃烘干,在300℃马弗炉中焙烧2h,制得Mn-Fe(0.4)/ATP,其中0.4为MnO<sub>2</sub>和γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔比。

[0049] (2)称取0.38g偏钒酸铵置于三口烧瓶中,加入20mL草酸溶液至偏钒酸铵全部溶解,制得偏钒酸铵分散液,将步骤(1)中制备的Mn-Fe(0.4)/ATP研磨过筛,取2g分散于去离子水中,超声分散30min,加入到偏钒酸铵分散液中,搅拌均匀后80℃烘干,300℃焙烧3h,制得30wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>掺杂Mn-Fe(0.4)/ATP。其中,催化剂的活性物质是V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0050] 性能测试

[0051] 一、透射电镜扫描测试和X射线衍射测试：

[0052] 1、将实施例4制备的Mn-Fe (0.4) /ATP和30wt%V@Mn-Fe (0.4) /ATP进行透射电镜扫描,结果如图1和2所示。图1为Mn-Fe (0.4) /ATP的TEM图,从图中可以清晰地看出在凹凸棒粘土表面被许多细微的颗粒覆盖,表明本发明成功地将MnO<sub>2</sub>、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>负载在凹凸棒粘土表面;图2为30wt%V@Mn-Fe (0.4) /ATP的TEM图,从图中可以看出经过V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>包覆的Mn-Fe (0.4) /ATP形成一层均匀的包覆膜,膜的厚度为4~6nm。

[0053] 2、将ATP、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、对比例2制备的 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ATP、实施例4制备的Mn-Fe (0.4) /ATP和30wt%V@Mn-Fe (0.4) /ATP进行X射线衍射,结果如图3所示。从图3可以看出,相比于纯的凹凸棒粘土,在负载 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之后,在 $2\theta=30.2^\circ, 35.6^\circ, 57.1^\circ$ 和 $62.9^\circ$ 处分别出现明显的 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>衍射峰。在掺杂MnO<sub>2</sub>之后可以看出在 $2\theta=29.1^\circ, 37.2^\circ, 43.5^\circ$ 处出现新的衍射峰,对应于MnO<sub>2</sub>的特征峰,说明MnO<sub>2</sub>、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以高度结晶的状态负载在凹凸棒粘土表面,也进一步说明MnO<sub>2</sub>、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被成功地负载在凹凸棒粘土表面。同时经过V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的包覆,在 $2\theta=40^\circ$ 之前出现了V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>衍射峰,并结合图2发现,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>成功地包覆在Mn-Fe (0.4) /ATP的表面。

[0054] 二、对实施例1-5和对比例1-4制备的MnO<sub>2</sub>掺杂 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ATP脱硝催化剂在SCR光催化两用固定床上进行活性测试：

[0055] 量取约3mL催化剂置于固定床石英管反应器中,采用高精度质量流量计(七星华创,D07-19B型)精确控制进口气体流量,以N<sub>2</sub>作为载气,气体组成为:[NO]=1000ppm、[NH<sub>3</sub>]=1000ppm、SO<sub>2</sub>=300ppm、O<sub>2</sub>=3vol%;反应空速为45000h<sup>-1</sup>,为了测试抗SO<sub>2</sub>性,在气体中含有300ppm SO<sub>2</sub>。测试前先持续通气30min,使得催化剂吸附饱和,从而排除NO<sub>x</sub>被吸附而带来浓度的下降。使用德国凯恩公司生产的KM9106烟气分析仪检测进口浓度,得到精确的进口NO<sub>x</sub>浓度,记为[NO<sub>x</sub>]<sub>in</sub>。升温50℃,温度恒定后,检测出口NO<sub>x</sub>浓度,记为[NO<sub>x</sub>]<sub>out</sub>。按照反应温度要求,逐步升高反应温度,稳定后读取该温度下出口的NO<sub>x</sub>浓度,测量数据如表1和2所示。其中,表1为实施例1制备的催化剂的脱硝性能评价试验数据;表2为实施例1-5和对比例1-4制备的催化剂的脱硝性能评价试验数据。

[0056] 脱硝效率的计算公式如下：

$$[0057] \quad \eta_{NO_x} = \frac{[NO_x]_{in} - [NO_x]_{out}}{[NO_x]_{in}} \times 100\%$$

[0058] N<sub>2</sub>选择性的计算公式如下：

$$[0059] \quad N_2 \text{ selectivity } (\%) = \frac{[NO]_{in} + [NH_3]_{in} - [NO_2]_{out} - 2[N_2O]}{[NO]_{in} + [NH_3]_{in}} \times 100\%$$

[0060] 表1脱硝性能评价试验数据



[0061]

	最优脱硝率/%	在 300ppm SO <sub>2</sub> 存在下最优脱硝率/%	最高活性温度/(°C)	活性温度区间/(°C)	N <sub>2</sub> 选择性/%
MnO <sub>2</sub> -γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1)/ATP	84.6	56.3	150	150~400	89.3
MnO <sub>2</sub> -γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2)/ATP	85.3	57.6	150	150~400	88.8
MnO <sub>2</sub> -γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.3)/ATP	82.1	54.3	150	150~400	87.3
MnO <sub>2</sub> -γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.4)/ATP	89.3	61.6	150	150~400	90.6
MnO <sub>2</sub> -γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5)/ATP	85.6	56.9	150	150~400	86.9

[0062] 备注:最高活性温度为活性最佳时对应的温度。

[0063] 由表1可知,MnO<sub>2</sub>-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.4)/ATP脱硝性能最好。

[0064] 表2脱硝性能评价试验数据

[0065]

实例	最优脱硝率/%	在 300ppm SO <sub>2</sub> 存在下最优脱硝率/%	最高活性温度/(°C)	活性温度区间/(°C)	N <sub>2</sub> 选择性/%
实施例 1	89.3	61.6	150	150~400	90.6
实施例 2	94.1	83.3	150	150~400	93.3
实施例 3	95.8	84.5	150	150~400	93.8
实施例 4	98.7	92.8	150	150~400	98.7
实施例 5	98.5	92.5	150	150~400	98.2
对比例 1	82.3	80.6	150	150~300	72.3
对比例 2	83.7	81.8	250	250~400	93.7
对比例 3	86.5	82.6	150	150~300	71.5
对比例 4	93.1	62.7	150	150~400	91.8

[0066] 备注:最高活性温度为活性最佳时对应的温度。

[0067] 由表2可知:①实施例4和对比例1数据比较发现,对比例1制备的催化剂不含γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,其最高活性温度没有发生变化,实施例4和对比例2数据比较发现,对比例2制备的催化剂不含MnO<sub>2</sub>,其最高活性温度显著地升高,因此,MnO<sub>2</sub>明显地降低了催化剂的最高活性温度,并且γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MnO<sub>2</sub>的配合使用拓宽了催化剂的活性温度区间;②实施例4和对比例1数据比较发现,γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>明显地提高了催化剂的N<sub>2</sub>选择性;实施例4和对比例3数据比较发现,只有γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>才能明显地提高催化剂的N<sub>2</sub>选择性;③比较实施例4和对比例4的数据,同时也比较实施例1和实施例4的数据发现,经过V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>包覆的催化剂在抗SO<sub>2</sub>性能方面得到了显著的提升;④实施例2-5数据表明,30wt%V@Mn-Fe(0.4)/ATP在300ppm SO<sub>2</sub>存在下能达到92.8%的最优脱硝率,脱硝性能优异。

[0068] 以上述依据本发明的理想实施例为启示,通过上述的说明内容,相关工作人员完全可以在不偏离本项发明技术思想的范围内,进行多样的变更以及修改。本项发明的技术性范围并不局限于说明书上的内容,必须要根据权利要求范围来确定其技术性范围。

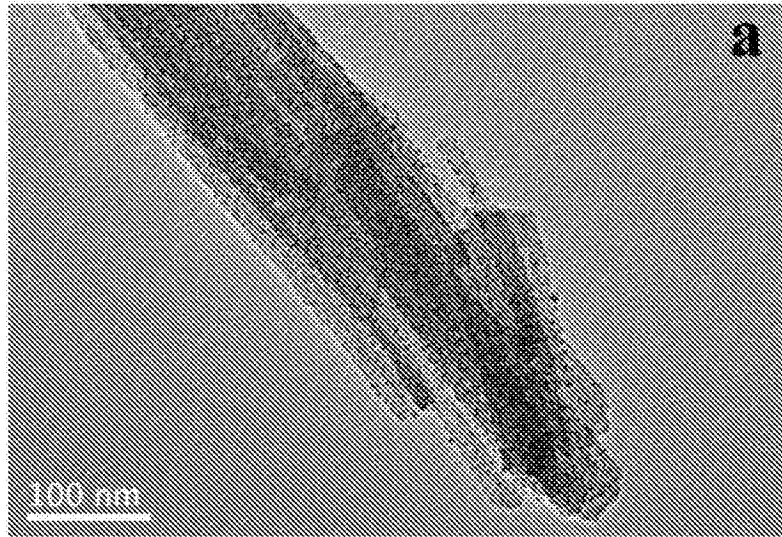


图1

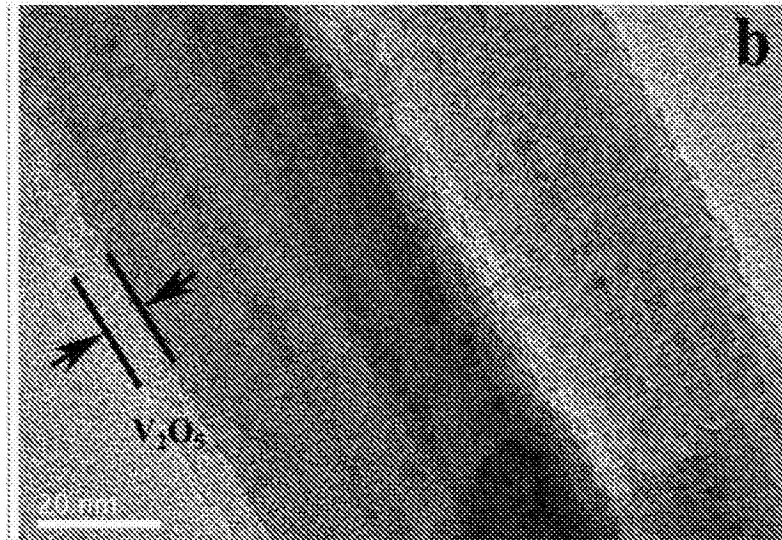


图2

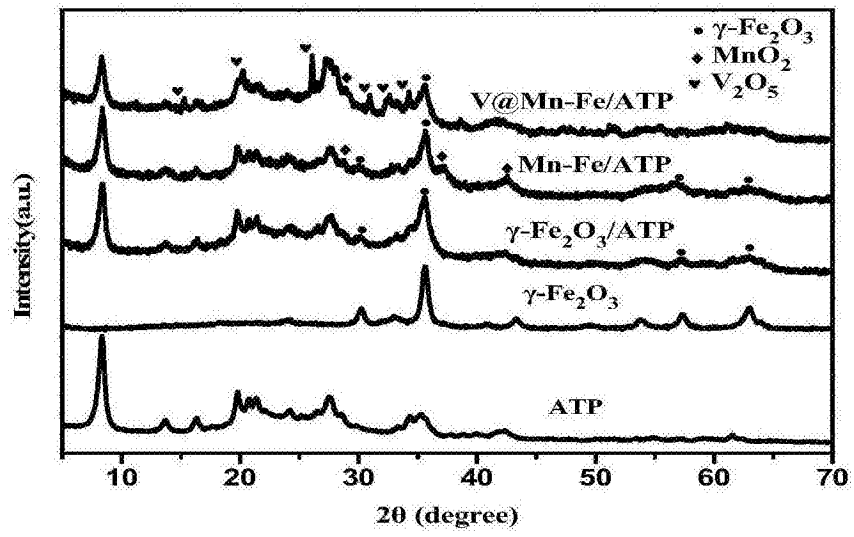


图3