



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102019188 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 08

(21) 申请号 201010596024. X

(22) 申请日 2010. 12. 20

(73) 专利权人 浙江天蓝环保技术股份有限公司
地址 311202 浙江省杭州市萧山区北干街道
兴议村

(72) 发明人 吴忠标 莫建松 鞠耀明 程常杰
程斌

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限
公司 33224

代理人 胡红娟

CN 101507928 A, 2009. 08. 19, 说明书第 2 页
第 14 行到第 16 行.

CN 101804349 A, 2010. 08. 18, 说明书第 8
段.

EP 0435412 A2, 1991. 07. 03, 说明书第 1 页
第 20 行到第 2 页第 22 行.

姚桂焕等. “低温磁性铁基 SCR 烟气脱硝的
实验研究”. 《环境科学》. 2009, 第 30 卷 (第 10
期), 2852 - 2854.

审查员 李文娟

(51) Int. Cl.

B01J 23/889 (2006. 01)

B01D 53/90 (2006. 01)

B01D 53/56 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101596403 A, 2009. 12. 09, 说明书第 2 页
第 10 行到第 26 行, 实施例 1 - 5.

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种用于 NH₃-SCR 烟气脱硝的磁性材料催化
剂及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种用于 NH₃-SCR 烟气脱硝的
磁性材料催化剂, 催化剂的 NH₃-SCR 活性组分为磁
性氧化铁, 载体为钙钛矿型镧锰金属氧化复合物
或镧、锰被碱金属、过渡金属部分取代的镧锰金属
氧化复合物。本发明还公开了该催化剂在 NH₃-SCR
烟气脱硝中的应用, 采用耦合磁感应强度 0. 01 ~
0. 1T 的磁流化床反应器, 按空速 4000 ~ 6000h⁻¹
添加磁性材料催化剂, 在 NH₃/NO 摩尔比为 1. 0 ~
1. 2, O₂ 含量 2 ~ 12%, 在较为宽口的反应温度
(200 ~ 400°C) 下, 均表现出很好的 NH₃-SCR 反应
活性, 脱硝率在 80% 以上。本催化剂由于反应温
度较宽, 除尘方式可以有多种选择, 是一种适用于
中低温的 NH₃-SCR 技术。

1. 一种用于 NH_3 -SCR 烟气脱硝的磁性材料催化剂,其特征在於:所述的催化剂的 NH_3 -SCR 活性组分为磁性氧化铁,载体为镧、锰被碱金属、过渡金属部分取代的镧锰金属氧化复合物: $\text{La}_{1-x}\text{Ma}_x\text{Mb}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$, $x=0 \sim 0.2$, $y=0 \sim 0.2$,所述的 Ma 为 K, Mb 为 Cu,所述的磁性氧化铁为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;所述的载体制备采用柠檬酸溶胶-凝胶法或共沉淀法;载体复合磁性氧化铁的制备采用沉积-沉淀法。

2. 如权利要求 1 所述的磁性材料催化剂在 NH_3 -SCR 烟气脱硝中的应用:将氨气与用于 NH_3 -SCR 烟气脱硝的磁性材料催化剂混合,与烟气接触,按空速 $4000 \sim 6000\text{h}^{-1}$ 添加磁性材料催化剂, NH_3/NO 摩尔比为 $1.0 \sim 1.2$,发生部分 NH_3 -SCR 脱硝反应后,进入由亥姆霍兹线圈产生的磁流化床反应区,在磁流场的强化作用下,烟气与催化剂进行 NH_3 -SCR 脱硝反应完全,所述的磁流化床反应区的温度为 $200\text{-}400^\circ\text{C}$;所述的磁流场的磁感应强度为 $0.01 \sim 0.1\text{T}$ 。

一种用于 NH₃-SCR 烟气脱硝的磁性材料催化剂及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及大气污染控制领域,具体涉及用于 NH₃-SCR 烟气脱硝的磁性材料催化剂及其应用。

背景技术

[0002] 现有烟气脱硝技术中,最为成熟并得到商业化应用的是中高温(300 ~ 400℃)条件下,以固定床为反应器、氨气为还原剂的选择性催化还原法(NH₃-SCR),该法可表示为 $\text{NO}_x + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 反应式的气-固反应模式。烟气中 90% 以上的 NO_x 是 NO,若将烟气 NO_x 中 NO₂/(NO+NO₂) 体积比(氧化度)提高至 50% 左右, NH₃-SCR 反应速率将大为加快,利用烟气中自身含 5% 左右的 O₂ 将 NO 部分氧化为 NO₂ 是一条不错的工艺路线,但此温度下反应速率极为缓慢,需通过催化氧化的方式,即以 O₂ 为氧化剂,选择性催化氧化 NO 法(O₂-SCO) 加快反应速率。

[0003] 众所周知,中高温 NH₃-SCR 技术,催化剂是最为重要的部分,其初投资占 SCR 系统总投资的 40% ~ 60%, NH₃-SCR 法所用的催化剂活性成分主要为 WO₃ 和 V₂O₅,该催化剂也是较好的催化氧化 NO 催化剂。成型后的催化剂分为蜂窝式、板式和波纹板式三种,其中以蜂窝式催化剂的应用最为广泛,占全球 SCR 催化剂供货总量的 80% 左右。NH₃-SCR 催化剂既可以布置在除尘前的烟道中,也可以布置在除尘后,商用催化剂一般适用于中高温条件下,因此布置在除尘前的可以满足所需的反应温度,布置在除尘后,可以降低含尘烟气对催化剂冲刷及砷的毒化作用,延长使用寿命,但需要电加热装置。总体来讲,商用 NH₃-SCR 催化剂可以实现 80% 以上的脱硝效率,脱硝产物为无害的氮气,但其制备及成型技术依赖于国外,价格较为昂贵,严重阻碍其应用。

[0004] 为降低 NH₃-SCR 烟气脱硝费用,人们对价格低廉的 NH₃-SCR 催化剂进行了研究,特别是铁基催化剂,研究表明铁基催化剂特别是以氧化铁为活性组分的催化剂具有较好的脱硝性能,甚至还可以实现同时脱硫脱硝。如:公开号 CN 101279261A 的中国专利公开了一种以氧化铁为活性组分,粉煤灰为载体,采用浸渍法和程序升温煅烧制备的催化剂,脱硝率在 90% 以上,脱硫容达 5 ~ 30wt%。

[0005] 但受制于催化剂成型等技术瓶颈,可以预见上述催化剂离工业化应用还有一段距离。与现行商用的固定床反应器中 NH₃-SCR 整体式成型催化剂模式相比,将催化剂制备成细粉颗粒技术成熟,很容易实现,将其应用于流化床中,具有气固接触面大,传热、传质性能好,催化剂即便容易失活但易于更换等诸多优点,特别是将磁性铁基催化剂应用于磁流化床中,更可能达到降低反应活化能,提高反应活性的效果。如:有文献研究了磁性铁基 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe₃O₄ 在磁流化床中 NH₃-SCR 脱硝性能,发现 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化性能更佳,且在 200 ~ 250℃ 中低温下,外加磁场有显著强化作用(姚桂焕,张琦,秦焱,等. 低温磁性铁基 SCR 烟气脱硝的实验研究[J]. 环境科学,2009,30(10):2852 ~ 2857)。

发明内容

[0006] 本发明提供了一种 NH_3 -SCR 烟气脱硝磁性材料催化剂,其原料成本低,制备方便。

[0007] 本发明还提供该催化剂在磁流化床反应器中的应用,进行烟气脱硝效果好。

[0008] 一种用于 NH_3 -SCR 烟气脱硝的磁性材料催化剂, NH_3 -SCR 活性组分为磁性氧化铁 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 催化剂的载体为 LaMnO_3 结构的钙钛矿型镧锰金属氧化复合物或 La、Mn 被碱金属、过渡金属部分取代的镧锰金属氧化复合物 $\text{La}_{1-x}\text{Ma}_x\text{Mb}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$, $x = 0 \sim 0.2$, $y = 0 \sim 0.2$, 所述的 Ma 为碱金属, Mb 为过渡金属。

[0009] $\text{La}_{1-x}\text{Ma}_x\text{Mb}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ 同时也是 NO 发生 O_2 -SCO 反应催化剂的活性组分; $\text{La}_{1-x}\text{Ma}_x\text{Mb}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ 制备采用柠檬酸溶胶-凝胶法或共沉淀法, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{La}_{1-x}\text{Ma}_x\text{Mb}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ 制备采用沉积-沉淀法。

[0010] 优选地,所述的 Ma 为碱金属 K, Mb 为过渡金属 Cu。

[0011] 催化剂的制备工艺具体为:

[0012] (1) $\text{La}_{1-x}\text{Ma}_x\text{Mb}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ 制备

[0013] 柠檬酸溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ 载体,具体为:将镧、碱金属、过渡金属、锰的硝酸盐按制备的催化剂化学分子式原子比配成水溶液,在 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 水浴中,边搅拌边将混合盐溶液滴加到柠檬酸水溶液中,溶液中柠檬酸摩尔数等于加入的镧摩尔数。滴加完毕后继续搅拌,然后浓缩溶液至胶状,再移至 $110 \sim 120^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥,得疏松的固体,然后在空气中 $450 \sim 550^\circ\text{C}$ 分解 $2 \sim 3\text{h}$,最后在空气气氛下于 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 煅烧 $6 \sim 8\text{h}$,冷却后即制得所需催化剂载体。

[0014] 共沉淀法制备 $\text{La}_{1-x}\text{Ma}_x\text{Mb}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ 载体,具体为:将镧、碱金属、过渡金属、锰的硝酸盐按制备的催化剂化学分子式原子比配成水溶液,以氨水为沉淀剂进行滴加,终点 pH 值控制在 10 左右。沉淀物老化 $8 \sim 10\text{h}$ 后抽滤、用去离子水洗涤,并用无水乙醇洗涤,在 $110 \sim 120^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥,所得样品在空气气氛下于 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 煅烧 $2 \sim 4\text{h}$,冷却后即制得所需催化剂载体。

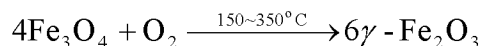
[0015] (2) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{La}_{1-x}\text{Ma}_x\text{Mb}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ 制备

[0016] 沉积-沉淀法制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{La}_{1-x}\text{Ma}_x\text{Mb}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ 催化剂,具体为:将硝酸铁和硝酸亚铁连同步骤(1)制得的载体配成悬浊溶液,在 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 水浴中,边搅拌边将逐滴滴加氨水,终点 pH 值控制在 9 左右,继续搅拌,室温下老化 $8 \sim 10\text{h}$,过滤、用去离子水洗涤至 pH 值为 7, $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥、固化 12h 左右,所得样品在空气气氛下于 $150 \sim 350^\circ\text{C}$ 煅烧 $6 \sim 8\text{h}$,冷却,研磨制备成所需尺寸的颗粒状成型催化剂 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{La}_{1-x}\text{Ma}_x\text{Mb}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ 。

[0017] 其中由 Fe^{2+} - Fe^{3+} 制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的化学反应方程式为:

[0018] $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

[0019]



[0020] 由于存在 $\text{Fe}^{2+} \sim 2\text{Fe}^{3+} \sim \text{Fe}_3\text{O}_4 \sim 2/3\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的计量关系,按催化剂中 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的负载量可计算亚铁盐、铁盐、载体的投加量, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的负载量在 $5 \sim 15\text{wt}\%$ 之间。

[0021] 本发明催化剂的特性:

[0022] (1) 氧化铁 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 主要充当催化还原 NO_x 的活性组分,该物质廉价易得且具有较高的热稳定性;由于 Fe 最外层具有 d 电子空穴,强化化学吸附 NO,降低 NH_3 和 NO 总包化学反应的活化能,具备优越的 NH_3 -SCR 烟气脱硝催化反应活性; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 同时也是一种磁性

材料,其居里温度在 550 ~ 700°C 之间,440°C 才转变化无磁性的 α -Fe₂O₃;与非磁性金属相比,具有巨大磁矩的磁性金属原子能为 NO 与金属表面间的电子间相互作用提供更多的可能性,促进 NO 在磁性表面的化学吸附。

[0023] (2) LaMnO₃ 钙钛矿型镧锰金属氧化复合物或 La、Mn 位被部分取代的镧锰金属氧化复合物 La_{1-x}Ma_xMb_yMn_{1-y}O₃ 既充当催化氧化 NO 的活性组分又充当整个催化剂的载体,该物质具有高热稳定性;其中镧锰金属氧化复合物 LaMnO₃ 具有良好的催化氧化 NO 的能力,而 LaMnO₃ 晶体中 A 位和 B 位的离子被其它离子部分取代而不影响其晶体结构,由结构决定性质的原理可知,A 位和 B 位的离子被其它离子部分取代后的 ABO₃ 仍具有一定的 NO 催化氧化反应活性和热稳定性。如:同时用 K 和 Cu 分别部分取代 LaMnO₃ 上的 La 和 Mn 后,由于 K⁺ 与 La³⁺ 以及 Cu²⁺ 与 Mn³⁺ 之间存在离子半径和价态差别,导致更多的晶体缺陷和氧空位生成,这有利于氧分子在催化剂上的吸附和脱附以及气体分子在晶格内运动,促进整个催化反应的进行,提高催化剂性能;另外,由于 Mn 易形成体心晶胞,而 Cu 易形成面心晶胞,两类晶胞中各种缺陷本身存在差异,将 Cu 掺入到含 Mn 的钙钛矿型晶体,其内部可产生更多的晶体缺陷,进一步提高了催化剂性能。

[0024] (3) 将 γ -Fe₂O₃ 负载在 La_{1-x}Ma_xMb_yMn_{1-y}O₃ 上制得 γ -Fe₂O₃/La_{1-x}Ma_xMb_yMn_{1-y}O₃ 催化剂,活性组分和载体可产生协同效应,进一步提高 NH₃-SCR 烟气脱硝反应活性;此外,由于催化剂具有铁磁性,使用后用磁铁即可对其富集分离、回收利用。

[0025] 所述的磁性材料催化剂在 NH₃-SCR 烟气脱硝中的应用,将氨气与用于 NH₃-SCR 烟气脱硝的磁性材料催化剂混合,与烟气接触,按空速 4000 ~ 6000h⁻¹ 添加磁性材料催化剂,NH₃/NO 摩尔比为 1.0 ~ 1.2,O₂ 浓度 2% ~ 12%,发生部分 NH₃-SCR 脱硝反应后,进入由亥姆霍兹线圈产生的磁流化床反应区后,在磁感应强度为 0.01 ~ 0.1T 的磁流场的强化作用下,烟气与催化剂进行 NH₃-SCR 脱硝反应趋于完全。

[0026] 本发明的 γ -Fe₂O₃/La_{1-x}Ma_xMb_yMn_{1-y}O₃ 催化剂在耦合磁流化床反应器使用时,床层采用铁磁性材料,外加稳恒磁场平行于流化床的轴线时,磁流化床最容易获得稳定流化且磁稳流化区最大;磁流化床可以成功地实现磁性材料细小颗粒(催化剂)的散式流化,具有良好的调节和控制特性,其良好的气固接触降低了气固相接触反应传递阻力,颗粒的表面能相对增强,降低反应的活化能,促进反应的进行。

[0027] 本发明所得 γ -Fe₂O₃/La_{1-x}Ma_xMb_yMn_{1-y}O₃ 催化剂耦合磁流化床反应器使用时,在较为宽口的反应温度下(200 ~ 400°C),均表现出很好的 NH₃-SCR 反应活性(脱硝率在 80% 以上)。与此同时,由于反应温度较宽,除尘方式可以有多种选择,是一种适用于中低温的 NH₃-SCR 技术。

附图说明

[0028] 图 1 为本发明制备的催化剂应用的烟气 NH₃-SCR 脱硝反应装置结构示意图。

具体实施方式

[0029] 实施例 1:

[0030] 将镧、锰的硝酸盐按制备的催化剂化学分子式 LaMnO₃ 原子比配成水溶液,在 30°C 水浴中,边搅拌边将混合盐溶液滴加到柠檬酸水溶液中,溶液中柠檬酸摩尔数等于加入的

镧摩尔数。滴加完毕后继续搅拌 30min, 然后浓缩溶液至胶状, 再移至 110℃烘箱内干燥 12h, 得疏松的固体, 然后在空气中 500℃分解 2h, 最后在空气气氛下于 800℃煅烧 8h, 冷却后即制得所需催化剂载体。用磁铁对所制备的催化剂载体进行初步的磁性测试, 发现催化剂载体存在磁性。ICP 和 EDX 测定载体的元素组成如表 1 所示, 表明载体结构为 LaMnO_3 。

[0031] 表 1 载体 ICP 和 EDX 测试报告

项目	ICP 法			EDX 法		
	La	Mn	O	La	Mn	O
[0032] 组分摩尔含量	0.197	0.201	0.602	0.199	0.203	0.598
分子式计算值	$\text{LaMn}_{1.02}\text{O}_{3.06}$			$\text{LaMn}_{1.02}\text{O}_{3.01}$		

[0033] 按 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 负载量 15wt%, 将硝酸铁和硝酸亚铁 ($\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ 摩尔比 2 : 1) 连同上述步骤制得的载体配成悬浊溶液, 在 70℃水浴中, 边搅拌边将逐滴滴加 28wt% 氨水, 终点 pH 值控制在 9 左右, 继续搅拌 5h, 室温下老化 10h, 过滤、用去离子水洗涤至 pH 值为 7, 110℃烘箱内干燥、固化 12h, 所得样品在空气气氛下于 350℃煅烧 6h, 冷却, 研磨制备成平均粒径为 55 μm 的颗粒状催化剂。用磁铁对所制备的催化剂进行初步的磁性测试, 发现催化剂存在磁性。

[0034] 如图 1 所示, 经过布袋除尘或旋风除尘后的烟气由烟气入口 1 进入气固混合室 2, 与由分布器 3 喷出的氨气以及由加料器 4 喷出的铁磁性材料催化剂混合并发生部分 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝反应。进入由亥姆霍兹线圈 5 产生的磁流化床反应区后, 在磁流场的强化作用下, $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝反应趋于完全。气体及部分催化剂颗粒进入旋风分离器 6 进行气固分离, 气体经尾气出口 7 直接排放。旋风分离器底部的固体颗粒经固体出口 8 排出, 并视催化反应活性的优劣再由加料器 4 进入磁流化床反应区参加反应或扬弃。

[0035] 将本实施例所得 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{LaMnO}_3$ 催化剂在上述耦合磁感应强度为 0.03T 的磁流化床反应器使用, 按空速 4000h^{-1} 计算催化剂用量, NO 浓度 500ppm, NH_3/NO 摩尔比为 1.0, O_2 浓度 5%, 在 400℃的反应温度下, $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应脱硝率约为 80%。

[0036] 实施例 2 :

[0037] 将镧、钾、锰的硝酸盐按制备的催化剂化学分子式 $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ 原子比配成水溶液, 在 30℃水浴中, 边搅拌边将混合盐溶液滴加到柠檬酸水溶液中, 溶液中柠檬酸摩尔数等于加入的镧摩尔数。滴加完毕后继续搅拌 30min, 然后浓缩溶液至胶状, 再移至 120℃烘箱内干燥 12h, 得疏松的固体, 然后在空气中 500℃分解 2h, 最后在空气气氛下于 900℃煅烧 6h, 冷却后即制得所需催化剂载体。用磁铁对所制备的催化剂载体进行初步的磁性测试, 发现催化剂载体存在磁性。ICP 和 EDX 测定载体的元素组成如表 2 所示, 表明载体结构为 $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ 。

[0038] 表 2 载体 ICP 和 EDX 测试报告

项目	ICP 法				EDX 法			
	La	K	Mn	O	La	K	Mn	O
[0039] 组分摩尔含量	0.160	0.044	0.198	0.588	0.172	0.040	0.210	0.632
[0040] 分子式计算值	$\text{La}_{0.81}\text{K}_{0.22}\text{MnO}_{2.97}$				$\text{La}_{0.82}\text{K}_{0.19}\text{MnO}_{3.01}$			

[0041] 按 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 负载量 10wt%，将硝酸铁和硝酸亚铁 ($\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ 摩尔比 2 : 1) 连同上述步骤制得的载体配成悬浊溶液，在 70℃ 水浴中，边搅拌边将逐滴滴加 28wt% 氨水，终点 pH 值控制在 9 左右，继续搅拌 5h，室温下老化 10h，过滤、用去离子水洗涤至 pH 值为 7，110℃ 烘箱内干燥、固化 12h，所得样品在空气气氛下于 250℃ 煅烧 7h，冷却，研磨制备成平均粒径为 55 μm 的颗粒状催化剂。

[0042] 所得 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂在耦合磁感应强度为 0.05T 的磁流化床反应器使用，按空速 5000h^{-1} 计算催化剂用量，NO 浓度 500ppm， NH_3/NO 摩尔比为 1.2， O_2 浓度 5%，在 300℃ 的反应温度下， $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应脱硝率约为 85%。

[0043] 实施例 3：

[0044] 将镧、铜、锰的硝酸盐按制备的催化剂化学分子式 $\text{LaCu}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ 原子比配成水溶液，以 28wt% 氨水为沉淀剂进行滴加，终点 pH 值控制在 10 左右。沉淀物老化 10h 后抽滤、用去离子水洗涤，并用无水乙醇洗涤 3 次，120℃ 烘箱内干燥 12h，所得样品在空气气氛下于 800℃ 煅烧 4h，冷却后即制得所需催化剂载体。用磁铁对所制备的催化剂载体进行初步的磁性测试，发现催化剂载体存在磁性。ICP 和 EDX 测定载体的元素组成如表 3 所示，表明载体结构为 $\text{LaCu}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ 。

[0045] 表 3 载体 ICP 和 EDX 测试报告

项目	ICP 法				EDX 法			
	La	Cu	Mn	O	La	Cu	Mn	O
[0046] 组分摩尔含量	0.195	0.045	0.158	0.606	0.213	0.045	0.175	0.633
分子式计算值	$\text{LaCu}_{0.23}\text{Mn}_{0.81}\text{O}_{3.11}$				$\text{LaCu}_{0.21}\text{Mn}_{0.82}\text{O}_{2.97}$			

[0047] 按 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 负载量 10wt%，将硝酸铁和硝酸亚铁 ($\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ 摩尔比 2 : 1) 连同上述步骤制得的载体配成悬浊溶液，在 70℃ 水浴中，边搅拌边将逐滴滴加 28wt% 氨水，终点 pH 值控制在 9 左右，继续搅拌 5h，室温下老化 10h，过滤、用去离子水洗涤至 pH 值为 7，120℃ 烘箱内干燥、固化 12h，所得样品在空气气氛下于 250℃ 煅烧 7h，冷却，研磨制备成平均粒径为 55 μm 的颗粒状催化剂。

[0048] 所得 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{LaCu}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ 催化剂在耦合磁感应强度为 0.05T 的磁流化床反应器使用，按空速 5000h^{-1} 计算催化剂用量，NO 浓度 500ppm， NH_3/NO 摩尔比为 1.2， O_2 浓度 5%，在 300℃ 的反应温度下， $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应脱硝率约为 90%。

[0049] 实施例 4：

[0050] 将镧、铜、锰的硝酸盐按制备的催化剂化学分子式 $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ 原子比配成水溶液，以 28wt% 氨水为沉淀剂进行滴加，终点 pH 值控制在 10 左右。沉淀物老化 10h 后抽

滤、用去离子水洗涤,并用无水乙醇洗涤 3 次,120℃烘箱内干燥 12h,所得样品在空气气氛下于 900℃煅烧 2h,冷却后即制得所需催化剂载体。用磁铁对所制备的催化剂载体进行初步的磁性测试,发现催化剂载体存在磁性。ICP 和 EDX 测定载体的元素组成如表 4 所示,表明载体结构为 $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ 。

[0051] 表 4 载体 ICP 和 EDX 测试报告

[0052]

项目	ICP 法					EDX 法				
	La	K	Cu	Mn	O	La	K	Cu	Mn	O
组分摩尔含量	0.160	0.038	0.046	0.160	0.596	0.161	0.044	0.039	0.160	0.662
分子式计算值	$\text{La}_{0.76}\text{K}_{0.18}\text{Cu}_{0.23}\text{Mn}_{0.81}\text{O}_{3.01}$					$\text{La}_{0.81}\text{K}_{0.22}\text{Cu}_{0.19}\text{Mn}_{0.78}\text{O}_{3.23}$				

[0053] 按 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 负载量 5wt%,将硝酸铁和硝酸亚铁 ($\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ 摩尔比 2 : 1) 连同上述步骤制得的载体配成悬浊溶液,在 70℃水浴中,边搅拌边将逐滴滴加 28wt%氨水,终点 pH 值控制在 9 左右,继续搅拌 5h,室温下老化 10h,过滤、用去离子水洗涤至 pH 值为 7,120℃烘箱内干燥、固化 12h,所得样品在空气气氛下于 150℃煅烧 6h,冷却,研磨制备成平均粒径为 55 μm 的颗粒状催化剂。

[0054] 所得 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ 催化剂在耦合磁感应强度为 0.08T 的磁流化床反应器使用,按空速 6000h^{-1} 计算催化剂用量,NO 浓度 500ppm, NH_3/NO 摩尔比为 1.0, O_2 浓度 5%,在 200℃的反应温度下, $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应脱硝率约为 90%。

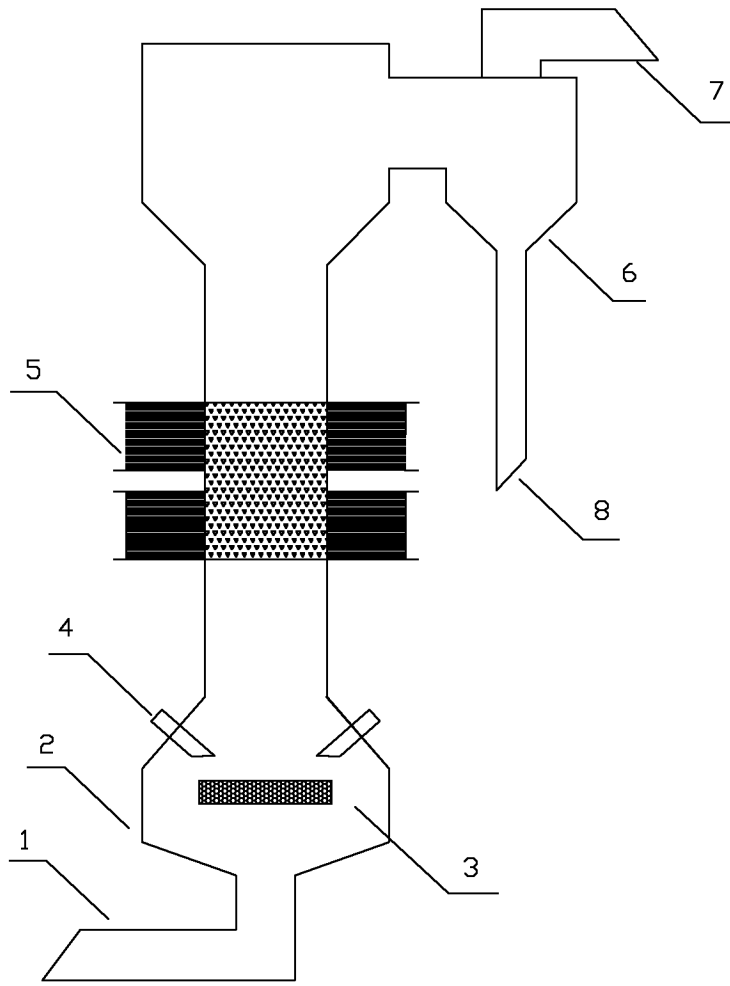


图 1