



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108993528 A

(43)申请公布日 2018.12.14

(21)申请号 201810827437.0

(22)申请日 2018.07.25

(71)申请人 哈尔滨工业大学深圳研究生院

地址 518000 广东省深圳市南山区桃源街
道深圳大学城哈工大校区

(72)发明人 欧阳峰 李登葵 洪德高 张长亮
邱露

(74)专利代理机构 北京冠和权律师事务所

11399

代理人 朱健 陈国军

(51) Int. Cl.

B01J 23/889(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

B01D 53/56(2006.01)

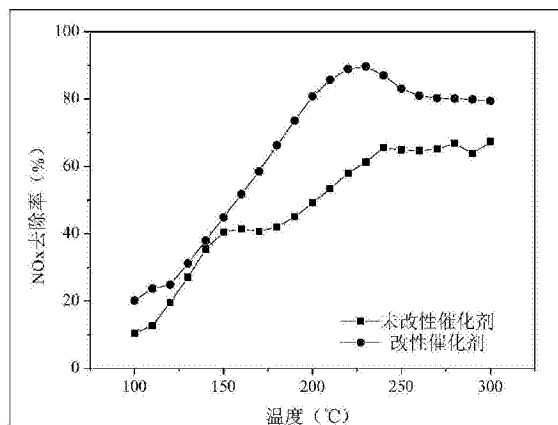
权利要求书2页 说明书8页 附图6页

(54)发明名称

一种铁改性低温脱硝SCR催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及环保技术和SCR催化剂领域,尤其涉及一种铁改性低温脱硝SCR催化剂及其制备方法以及其在烟气处理中的应用。本发明铁改性低温脱硝SCR催化剂为MnCoCeFe氧化物催化剂,其是以二氧化钛和100-200目的多孔硅胶球作为复合载体,经负载改性和硫酸化处理制得的;其中负载改性是以锰盐、铁盐、铈盐、钴盐作为金属元素前驱物对复合载体进行改性处理;硫酸化处理是以硫酸溶液对负载改性后的复合载体进行浸渍处理。利用本发明方法可同时提高Mn基催化剂的抗硫抗水性、扩宽反应温度窗口、提高催化剂活性和稳定性。本发明催化剂可推广适用于各类SCR技术,以满足我国对烟气脱硝处理催化剂的迫切需求。



1. 一种铁改性低温脱硝SCR催化剂,其特征在于:所述铁改性低温脱硝SCR催化剂为MnCoCeFe氧化物催化剂,其是以二氧化钛和100-200目的多孔硅胶球作为复合载体,经负载改性和硫酸化处理后制得的;其中所述负载改性是以锰盐、铁盐、铈盐、钴盐作为金属元素前驱物对所述复合载体进行改性处理;所述硫酸化处理是以硫酸溶液对负载改性后的复合载体进行浸渍处理。

2. 如权利要求1所述的铁改性低温脱硝SCR催化剂,其特征在于所述二氧化钛由溶胶凝胶法制备获得。

3. 如权利要求1所述的铁改性低温脱硝SCR催化剂,其中所述锰盐、铁盐、铈盐、钴盐分别为硝酸锰、硝酸铁、硝酸铈、硝酸钴。

4. 如权利要求1所述的铁改性低温脱硝SCR催化剂,其特征在于所述铁改性低温脱硝SCR催化剂经下述方法制备而成:

(1) 将5ml钛酸丁酯缓慢加入到13ml无水乙醇中,在磁力搅拌器上剧烈搅拌20min后得到A液;

(2) 将10ml无水乙醇、2ml乙酸、1ml水混合均匀得到B液;

(3) 将B液缓慢滴加到剧烈搅拌的A液中,滴加速度为0.5ml/min,滴加完毕后继续搅拌2小时得到混合液,将100-200目的多孔硅胶球加入到上述混合液中,持续搅拌至形成透明或半透明的凝胶;

(4) 将上步制得的凝胶在室温下放置12小时,进行老化,然后置于80℃鼓风干燥箱中烘干,得到干燥的凝胶;

(5) 将所述干燥的凝胶用研钵研细,然后放入马弗炉中在550℃条件下煅烧3小时,得到凝胶载体;

(6) 按照特定的元素负载量比值称取对应量的锰盐、铁盐、铈盐、钴盐,混合均匀后得到混合金属元素前驱物;

(7) 将上述混合金属元素前驱物与凝胶载体采取等体积混合浸渍,持续搅拌12小时,然后放入80℃鼓风干燥箱中烘干,得到物质C;

(8) 将物质C用研钵研细,放入马弗炉中在380℃条件下煅烧3小时,得到物质D;

(9) 将物质D放入稀硫酸溶液里浸渍12小时,然后取出,沥干硫酸溶液后放入80℃鼓风干燥箱中烘干,得到物质E;

(10) 将物质E放入马弗炉中在300℃条件下煅烧3小时,即得到所述铁改性低温脱硝SCR催化剂。

5. 如权利要求4所述的铁改性低温脱硝SCR催化剂,其制备方法中步骤(6)中所述的特定的元素负载量比值选自下述任一种:

(1) Mn:Fe:Ce:Co=5:7:1:2.5;

(2) Mn:Fe:Ce:Co=10:7:1:4;

(3) Mn:Fe:Ce:Co=10:10:4:0.5;

(4) Mn:Fe:Ce:Co=10:10:7:4;

(5) Mn:Fe:Ce:Co=15:7:1:1。

6. 如权利要求1-5任一项所述的铁改性低温脱硝SCR催化剂在制备烟气处理剂中的应用。

7. 如权利要求1所述的铁改性低温脱硝SCR催化剂的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将5ml钛酸丁酯缓慢加入到13ml无水乙醇中,在磁力搅拌器上剧烈搅拌20min后得到A液;

(2) 将10ml无水乙醇、2ml乙酸、1ml水混合均匀得到B液;

(3) 将B液缓慢滴加到剧烈搅拌的A液中,滴加速度为0.5ml/min,滴加完毕后继续搅拌2小时得到混合液,将100-200目的多孔硅胶球加入到上述混合液中,持续搅拌至形成透明或半透明的凝胶;

(4) 将上步制得的凝胶在室温下放置12小时,进行老化,然后置于80°C鼓风干燥箱中烘干,得到干燥的凝胶;

(5) 将所述干燥的凝胶用研钵研细,然后放入马弗炉中在550°C条件下煅烧3小时,得到凝胶载体;

(6) 按照特定的元素负载量比值称取对应量的锰盐、铁盐、铈盐、钴盐,混合均匀后得到混合金属元素前驱物;

(7) 将上述混合金属元素前驱物与凝胶载体采取等体积混合浸渍,持续搅拌12小时,然后放入80°C鼓风干燥箱中烘干,得到物质C;

(8) 将物质C用研钵研细,放入马弗炉中在380°C条件下煅烧3小时,得到物质D;

(9) 将物质D放入稀硫酸溶液里浸渍12小时,然后取出,沥干硫酸溶液后放入80°C鼓风干燥箱中烘干,得到物质E;

(10) 将物质E放入马弗炉中在300°C条件下煅烧3小时,即得到所述铁改性低温脱硝SCR催化剂。

8. 如权利要求7所述的铁改性低温脱硝SCR催化剂的制备方法,其中步骤(6)中所述的锰盐、铁盐、铈盐、钴盐分别为硝酸锰、硝酸铁、硝酸铈、硝酸钴。

9. 如权利要求7所述的铁改性低温脱硝SCR催化剂的制备方法,其中步骤(6)中所述的特定的元素负载量比值选自下述任一种:

(1) Mn:Fe:Ce:Co=5:7:1:2.5;

(2) Mn:Fe:Ce:Co=10:7:1:4;

(3) Mn:Fe:Ce:Co=10:10:4:0.5;

(4) Mn:Fe:Ce:Co=10:10:7:4;

(5) Mn:Fe:Ce:Co=15:7:1:1。

10. 如权利要求7所述的铁改性低温脱硝SCR催化剂的制备方法,其中步骤(9)中所述的稀硫酸溶液的浓度为0.1mol/L。

一种铁改性低温脱硝SCR催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环保技术和SCR催化剂领域,尤其涉及一种铁改性低温脱硝SCR催化剂及其制备方法以及其在烟气处理中的应用。

背景技术

[0002] 氮氧化物(NO_x)作为大气主要的污染物之一,主要是通过移动源和固定源排放。移动源排放主要来源于汽车尾气;固定源排放主要来源于燃煤锅炉、垃圾焚烧等。大量的NO_x排放会对环境造成极大危害,不仅能够引发酸雨、臭氧污染、光化学烟雾,而且其形成的二次微细粒污染物还可作为地表水富营养的前驱物破坏水质和土壤结构的稳定,从而引发更深层次的环境问题。不仅如此,空气中高浓度的NO_x还会对人体健康产生严重影响,刺激眼、鼻、喉和肺部,进而破坏人体呼吸系统,引起支气管炎等疾病。随着生活条件的改善和工业生产的发展,NO_x污染业已成为生态环境面临的重要问题。解决NO_x污染的有效途径之一是对上述移动源和固定源排放的烟气进行及时有效的净化处理,如进行烟气脱硝处理,降低其中的NO_x含量,从而从源头上减少NO_x排放量。

[0003] 氮氧化物NO_x选择性催化还原技术(SCR)是目前应用最多的烟气脱硝处理技术,其中又以NH₃-SCR技术应用最为广泛。具体而言,SCR是指在特定催化剂存在的条件下,利用还原剂将氮氧化物催化还原成无毒无害的氮气,从而实现安全排放的目的。然而,SCR技术在实施过程中存在的主要问题是催化剂价格昂贵,而且烟气中其它污染物可使催化剂中毒失效,无法重复利用导致烟气处理成本高昂,另外,由于我国目前使用的SCR催化剂基本依赖进口,进一步加剧了成本压力和供需矛盾。因此,加快研发新型的具有自主知识产权的SCR催化剂对我国社会经济的健康和可持续发展具有重要意义。

[0004] 目前工业化应用的SCR催化剂主要是钒钛体系,钒基催化剂是一种高温催化剂,工业化应用较多的是V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂系列催化剂,其操作温度在300-400℃,此催化剂具有脱硝效率高、抗硫性好等优点,其缺点是V₂O₅具有生物毒性,对人体健康具有潜在危害;而且,使用此催化剂需要很高的操作温度,出于反应需要,此催化剂需放置于系统的前端,因此易受到高尘高硫烟气毒害,使催化剂迅速失活。因此,有必要研发经济性高且适用于末端处理的低温SCR催化剂。

[0005] 锰基催化剂是一类备受关注的低温SCR催化剂,由于Mn具有多种可变的氧化价态,其多种晶格氧对催化循环具有重要作用。研究表明锰氧化物在NH₃-SCR反应中的活性与其氧化态和氧的迁移率有关,其活性顺序依次为:Mn₂O₃>MnO>Mn₃O₄>MnO₂,其中,MnO₂催化剂具有最高的NO_x去除率,而Mn₂O₃催化剂则具有最高的N₂选择性。然而,虽然锰基SCR催化剂活性较高,但其固有的反应温度窗口窄、抗硫抗水性差、很容易失活等缺点仍严重制约了其催化效力的发挥。因此,如何通过改变Mn基催化剂的结构和化学性质,扩宽其反应温度窗口、增强抗硫抗水性、提高活性和稳定性,已成为困扰研究人员的一个现实问题。

发明内容

[0006] 为了克服上述SCR催化剂存在的缺陷,本发明在反复实验的基础上,研制出了一种全新的SCR锰基催化剂,并通过对各项制备工艺条件的筛选和优化,建立了该催化剂的生产工艺流程,本发明催化剂可推广适用于各类SCR技术,以满足我国对烟气脱硝处理催化剂的迫切需求。

[0007] 本发明旨在改变Mn基催化剂的结构和化学性质,将Co、Ce、Fe作为添加助剂,构建多元金属氧化物共同负载型催化剂体系,通过优化负载量、活性组分比例、煅烧温度等制备条件,并加入硫酸化处理步骤,促进催化剂表面酸性位的生成,得到活性最佳的MnCoCeFe催化剂(参见附图1-10)。试验证实,利用本发明方法可同时提高Mn基催化剂的抗硫抗水性、拓宽反应温度窗口、提高催化剂活性和稳定性。与本发明类似的产品或方法目前国内外尚未见报道。

[0008] 本发明人通过研究发现,铁的负载可显著提高低温脱硝SCR锰基催化剂的抗硫抗水性和活性,其提高的程度与Mn价态也有很大的关系。利用本发明铁改性方法制得的催化剂具有较大的比表面积、较强的吸附能力以及较多的表面酸性位点,因此其催化活性更高,在低温条件下(低于200℃)其抗硫抗水性能比未改性的催化剂提高很多。

[0009] 具体而言,本发明提供了一种铁改性低温脱硝SCR催化剂,该铁改性低温脱硝SCR催化剂为MnCoCeFe氧化物催化剂,其是以二氧化钛和100-200目的多孔硅胶球作为复合载体,经负载改性和硫酸化处理制得的;其中所述负载改性是以锰盐、铁盐、铈盐、钴盐作为金属元素前驱物对所述复合载体进行改性处理;所述硫酸化处理是以硫酸溶液对负载改性后的复合载体进行浸渍处理。

[0010] 进一步地,上述方法中所述二氧化钛由溶胶凝胶法制备获得。

[0011] 进一步地,上述方法中所述锰盐、铁盐、铈盐、钴盐分别为硝酸锰、硝酸铁、硝酸铈、硝酸钴。

[0012] 进一步地,上述铁改性低温脱硝SCR催化剂经下述方法制备而成:

[0013] (1) 将5ml钛酸丁酯缓慢加入到13ml无水乙醇中,在磁力搅拌器上剧烈搅拌20min后得到A液;

[0014] (2) 将10ml无水乙醇、2ml乙酸、1ml水混合均匀得到B液;

[0015] (3) 将B液缓慢滴加到剧烈搅拌的A液中,滴加速度为0.5ml/min,滴加完毕后继续搅拌2小时得到混合液,将100-200目的多孔硅胶球加入到上述混合液中,持续搅拌至形成透明或半透明的凝胶;

[0016] (4) 将上步制得的凝胶在室温下放置12小时,进行老化,然后置于80℃鼓风干燥箱中烘干,得到干燥的凝胶;

[0017] (5) 将所述干燥的凝胶用研钵研细,然后放入马弗炉中在550℃条件下煅烧3小时,得到凝胶载体;

[0018] (6) 按照特定的元素负载量比值称取对应量的锰盐、铁盐、铈盐、钴盐,混合均匀后得到混合金属元素前驱物;

[0019] (7) 将上述混合金属元素前驱物与凝胶载体采取等体积混合浸渍,持续搅拌12小时,然后放入80℃鼓风干燥箱中烘干,得到物质C;

[0020] (8) 将物质C用研钵研细,放入马弗炉中在380℃条件下煅烧3小时,得到物质D;

[0021] (9) 将物质D放入稀硫酸溶液里浸渍12小时,然后取出,沥干硫酸溶液后放入80℃

鼓风干燥箱中烘干,得到物质E;

[0022] (10) 将物质E放入马弗炉中在300℃条件下煅烧3小时,即得到所述铁改性低温脱硝SCR催化剂。

[0023] 优选地,上述铁改性低温脱硝SCR催化剂其制备方法中步骤(6)中所述的特定的元素负载量比值选自下述任一种:

[0024] (1) Mn:Fe:Ce:Co=5:7:1:2.5;

[0025] (2) Mn:Fe:Ce:Co=10:7:1:4;

[0026] (3) Mn:Fe:Ce:Co=10:10:4:0.5;

[0027] (4) Mn:Fe:Ce:Co=10:10:7:4;

[0028] (5) Mn:Fe:Ce:Co=15:7:1:1。

[0029] 另外,本发明还涉及上述铁改性低温脱硝SCR催化剂在制备烟气处理剂中的应用。

[0030] 另一方面,本发明提供了一种铁改性低温脱硝SCR催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0031] (1) 将5ml钛酸丁酯缓慢加入到13ml无水乙醇中,在磁力搅拌器上剧烈搅拌20min后得到A液;

[0032] (2) 将10ml无水乙醇、2ml乙酸、1ml水混合均匀得到B液;

[0033] (3) 将B液缓慢滴加到剧烈搅拌的A液中,滴加速度为0.5ml/min,滴加完毕后继续搅拌2小时得到混合液,将100-200目的多孔硅胶球加入到上述混合液中,持续搅拌至形成透明或半透明的凝胶;

[0034] (4) 将上步制得的凝胶在室温下放置12小时,进行老化,然后置于80℃鼓风干燥箱中烘干,得到干燥的凝胶;

[0035] (5) 将所述干燥的凝胶用研钵研细,然后放入马弗炉中在550℃条件下煅烧3小时,得到凝胶载体;

[0036] (6) 按照特定的元素负载量比值称取对应量的锰盐、铁盐、铈盐、钴盐,混合均匀后得到混合金属元素前驱物;

[0037] (7) 将上述混合金属元素前驱物与凝胶载体采取等体积混合浸渍,持续搅拌12小时,然后放入80℃鼓风干燥箱中烘干,得到物质C;

[0038] (8) 将物质C用研钵研细,放入马弗炉中在380℃条件下煅烧3小时,得到物质D;

[0039] (9) 将物质D放入稀硫酸溶液里浸渍12小时,然后取出,沥干硫酸溶液后放入80℃鼓风干燥箱中烘干,得到物质E;

[0040] (10) 将物质E放入马弗炉中在300℃条件下煅烧3小时,即得到所述铁改性低温脱硝SCR催化剂。

[0041] 进一步地,上述制备方法中步骤(6)中所述的锰盐、铁盐、铈盐、钴盐分别为硝酸锰、硝酸铁、硝酸铈、硝酸钴。

[0042] 优选地,上述制备方法中步骤(6)中所述的特定的元素负载量比值选自下述任一种:

[0043] (1) Mn:Fe:Ce:Co=5:7:1:2.5;

[0044] (2) Mn:Fe:Ce:Co=10:7:1:4;

[0045] (3) Mn:Fe:Ce:Co=10:10:4:0.5;

[0046] (4) Mn:Fe:Ce:Co=10:10:7:4;

[0047] (5) Mn:Fe:Ce:Co=15:7:1:1。

[0048] 进一步地,上述制备方法中步骤(9)中所述的稀硫酸溶液的浓度为0.1mol/L。

[0049] 综上,本发明通过改变Mn基催化剂的结构和化学性质,将Co、Ce、Fe作为添加助剂,构建多元金属氧化物共同负载型催化剂体系,通过优化负载量、活性组分比例、煅烧温度等制备条件,并加入硫酸化处理步骤,促进催化剂表面酸性位的生成,得到活性最佳的MnCoCeFe催化剂。经验证,利用本发明铁改性方法可同时提高Mn基催化剂的抗硫抗水性、增加催化剂比表面积、扩宽反应温度窗口、提高催化剂活性和稳定性,另外,由于本发明催化剂具备L酸性位点,增加了催化剂表面Mn³⁺物质的相对含量,从而大大提高了催化剂对反应物质的吸附能力及其催化活性。试验证实,本发明催化剂在400ppm NO,400ppm NH₃,50ppm SO₂,5% O₂,10% H₂O,GHSV=24000h⁻¹的条件下,在146℃时其催化脱硝活性达到了90%。本发明催化剂可推广适用于各类SCR技术,以满足我国对烟气脱硝处理催化剂的迫切需求。

附图说明

[0050] 图1为金属活性组分的筛选;

[0051] 图2为Fe改性前后催化剂的催化剂脱硝效率对比;

[0052] 图3为Fe改性催化剂不同温度下循环反应结果;

[0053] 图4为煅烧温度对改性催化剂抗硫抗水性能的影响;

[0054] 图5为活性组分优化前后对催化剂的脱硝效率的影响;

[0055] 图6为水蒸气和SO₂对催化剂的影响;

[0056] 图7为催化剂循环活性的评价;

[0057] 图8a为改性催化剂不同煅烧温度的XRD表征图谱;

[0058] 图8b为改性与未改性催化剂(380℃煅烧)的XRD表征图谱;

[0059] 图9为不同煅烧温度下SO₄²⁻-MnFeCoCe/T/S的N₂吸附-脱附曲线;

[0060] 图10为不同催化剂的NH₃-TPD。

具体实施方式

[0061] 以下通过特定的具体实例说明本发明的实施方式,本领域技术人员可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点与功效。本发明还可以通过另外不同的具体实施方式加以实施或应用,本说明书中的各项细节也可以基于不同观点与应用,在没有背离本发明的精神下进行各种修饰或改变。

[0062] 在进一步描述本发明具体实施方式之前,应理解,本发明的保护范围不局限于下述特定的具体实施方案;还应当理解,本发明实施例中使用的术语是为了描述特定的具体实施方案,而不是为了限制本发明的保护范围。

[0063] 除非另外定义,本发明中使用的所有技术和科学术语与本技术领域技术人员通常理解的意义相同。除实施例中使用的具体方法、设备、材料外,本技术领域的技术人员还可以使用与本发明实施例中所述的方法、设备、材料相似或等同的现有技术的任何方法、设备和材料来实现本发明。

[0064] 实施例1

[0065] 一种具有高抗硫抗水性的铁改性低温脱硝SCR催化剂，

[0066] 制备方法如下：

[0067] (1) 将5ml钛酸丁酯缓慢加入到13ml无水乙醇中，在磁力搅拌器上剧烈搅拌20min后得到A液；

[0068] (2) 将10ml无水乙醇、2ml乙酸、1ml水混合均匀得到B液；

[0069] (3) 将B液缓慢滴加到剧烈搅拌的A液中，滴加速度为0.5ml/min，滴加完毕后继续搅拌2小时得到混合液，将100-200目的多孔硅胶球加入到上述混合液中，持续搅拌至形成透明或半透明的凝胶；

[0070] (4) 将上步制得的凝胶在室温下放置12小时，进行老化，然后置于80℃鼓风干燥箱中烘干，得到干燥的凝胶；

[0071] (5) 将所述干燥的凝胶用研钵研细，然后放入马弗炉中在550℃条件下煅烧3小时，得到凝胶载体；

[0072] (6) 按照元素负载量比值Mn:Fe:Ce:Co=5:7:1:2.5称取对应量的硝酸锰、硝酸铁、硝酸铈、硝酸钴，混合均匀后得到混合金属元素前驱物；

[0073] (7) 将上述混合金属元素前驱物与凝胶载体采取等体积混合浸渍，持续搅拌12小时，然后放入80℃鼓风干燥箱中烘干，得到物质C；

[0074] (8) 将物质C用研钵研细，放入马弗炉中在380℃条件下煅烧3小时，得到物质D；

[0075] (9) 将物质D放入浓度为0.1mol/L的稀硫酸溶液里浸渍12小时，然后取出，沥干硫酸溶液后放入80℃鼓风干燥箱中烘干，得到物质E；

[0076] (10) 将物质E放入马弗炉中在300℃条件下煅烧3小时，即得到铁改性低温脱硝SCR催化剂。

[0077] 实施例2

[0078] 一种具有高抗硫抗水性的铁改性低温脱硝SCR催化剂，

[0079] 制备方法如下：

[0080] (1) 将5ml钛酸丁酯缓慢加入到13ml无水乙醇中，在磁力搅拌器上剧烈搅拌20min后得到A液；

[0081] (2) 将10ml无水乙醇、2ml乙酸、1ml水混合均匀得到B液；

[0082] (3) 将B液缓慢滴加到剧烈搅拌的A液中，滴加速度为0.5ml/min，滴加完毕后继续搅拌2小时得到混合液，将100-200目的多孔硅胶球加入到上述混合液中，持续搅拌至形成透明或半透明的凝胶；

[0083] (4) 将上步制得的凝胶在室温下放置12小时，进行老化，然后置于80℃鼓风干燥箱中烘干，得到干燥的凝胶；

[0084] (5) 将所述干燥的凝胶用研钵研细，然后放入马弗炉中在550℃条件下煅烧3小时，得到凝胶载体；

[0085] (6) 按照元素负载量比值Mn:Fe:Ce:Co=10:7:1:4称取对应量的硝酸锰、硝酸铁、硝酸铈、硝酸钴，混合均匀后得到混合金属元素前驱物；

[0086] (7) 将上述混合金属元素前驱物与凝胶载体采取等体积混合浸渍，持续搅拌12小时，然后放入80℃鼓风干燥箱中烘干，得到物质C；

[0087] (8) 将物质C用研钵研细，放入马弗炉中在380℃条件下煅烧3小时，得到物质D；

[0088] (9) 将物质D放入浓度为0.1mol/L的稀硫酸溶液里浸渍12小时,然后取出,沥干硫酸溶液后放入80℃鼓风干燥箱中烘干,得到物质E;

[0089] (10) 将物质E放入马弗炉中在300℃条件下煅烧3小时,即得到铁改性低温脱硝SCR催化剂。

[0090] 实施例3

[0091] 一种具有高抗硫抗水性的铁改性低温脱硝SCR催化剂,

[0092] 制备方法如下:

[0093] (1) 将5ml钛酸丁酯缓慢加入到13ml无水乙醇中,在磁力搅拌器上剧烈搅拌20min后得到A液;

[0094] (2) 将10ml无水乙醇、2ml乙酸、1ml水混合均匀得到B液;

[0095] (3) 将B液缓慢滴加到剧烈搅拌的A液中,滴加速度为0.5ml/min,滴加完毕后继续搅拌2小时得到混合液,将100-200目的多孔硅胶球加入到上述混合液中,持续搅拌至形成透明或半透明的凝胶;

[0096] (4) 将上步制得的凝胶在室温下放置12小时,进行老化,然后置于80℃鼓风干燥箱中烘干,得到干燥的凝胶;

[0097] (5) 将所述干燥的凝胶用研钵研细,然后放入马弗炉中在550℃条件下煅烧3小时,得到凝胶载体;

[0098] (6) 按照元素负载量比值Mn:Fe:Ce:Co=10:10:4:0.5称取对应量的硝酸锰、硝酸铁、硝酸铈、硝酸钴,混合均匀后得到混合金属元素前驱物;

[0099] (7) 将上述混合金属元素前驱物与凝胶载体采取等体积混合浸渍,持续搅拌12小时,然后放入80℃鼓风干燥箱中烘干,得到物质C;

[0100] (8) 将物质C用研钵研细,放入马弗炉中在380℃条件下煅烧3小时,得到物质D;

[0101] (9) 将物质D放入浓度为0.1mol/L的稀硫酸溶液里浸渍12小时,然后取出,沥干硫酸溶液后放入80℃鼓风干燥箱中烘干,得到物质E;

[0102] (10) 将物质E放入马弗炉中在300℃条件下煅烧3小时,即得到铁改性低温脱硝SCR催化剂。

[0103] 实施例4

[0104] 一种具有高抗硫抗水性的铁改性低温脱硝SCR催化剂,

[0105] 制备方法如下:

[0106] (1) 将5ml钛酸丁酯缓慢加入到13ml无水乙醇中,在磁力搅拌器上剧烈搅拌20min后得到A液;

[0107] (2) 将10ml无水乙醇、2ml乙酸、1ml水混合均匀得到B液;

[0108] (3) 将B液缓慢滴加到剧烈搅拌的A液中,滴加速度为0.5ml/min,滴加完毕后继续搅拌2小时得到混合液,将100-200目的多孔硅胶球加入到上述混合液中,持续搅拌至形成透明或半透明的凝胶;

[0109] (4) 将上步制得的凝胶在室温下放置12小时,进行老化,然后置于80℃鼓风干燥箱中烘干,得到干燥的凝胶;

[0110] (5) 将所述干燥的凝胶用研钵研细,然后放入马弗炉中在550℃条件下煅烧3小时,得到凝胶载体;

[0111] (6) 按照元素负载量比值 $Mn:Fe:Ce:Co=10:10:7:4$ 称取对应量的硝酸锰、硝酸铁、硝酸铈、硝酸钴,混合均匀后得到混合金属元素前驱物;

[0112] (7) 将上述混合金属元素前驱物与凝胶载体采取等体积混合浸渍,持续搅拌12小时,然后放入80℃鼓风干燥箱中烘干,得到物质C;

[0113] (8) 将物质C用研钵研细,放入马弗炉中在380℃条件下煅烧3小时,得到物质D;

[0114] (9) 将物质D放入浓度为0.1mol/L的稀硫酸溶液里浸渍12小时,然后取出,沥干硫酸溶液后放入80℃鼓风干燥箱中烘干,得到物质E;

[0115] (10) 将物质E放入马弗炉中在300℃条件下煅烧3小时,即得到铁改性低温脱硝SCR催化剂。

[0116] 实施例5

[0117] 一种具有高抗硫抗水性的铁改性低温脱硝SCR催化剂,

[0118] 制备方法如下:

[0119] (1) 将5ml钛酸丁酯缓慢加入到13ml无水乙醇中,在磁力搅拌器上剧烈搅拌20min后得到A液;

[0120] (2) 将10ml无水乙醇、2ml乙酸、1ml水混合均匀得到B液;

[0121] (3) 将B液缓慢滴加到剧烈搅拌的A液中,滴加速度为0.5ml/min,滴加完毕后继续搅拌2小时得到混合液,将100-200目的多孔硅胶球加入到上述混合液中,持续搅拌至形成透明或半透明的凝胶;

[0122] (4) 将上步制得的凝胶在室温下放置12小时,进行老化,然后置于80℃鼓风干燥箱中烘干,得到干燥的凝胶;

[0123] (5) 将所述干燥的凝胶用研钵研细,然后放入马弗炉中在550℃条件下煅烧3小时,得到凝胶载体;

[0124] (6) 按照元素负载量比值 $Mn:Fe:Ce:Co=15:7:1:1$ 称取对应量的硝酸锰、硝酸铁、硝酸铈、硝酸钴,混合均匀后得到混合金属元素前驱物;

[0125] (7) 将上述混合金属元素前驱物与凝胶载体采取等体积混合浸渍,持续搅拌12小时,然后放入80℃鼓风干燥箱中烘干,得到物质C;

[0126] (8) 将物质C用研钵研细,放入马弗炉中在380℃条件下煅烧3小时,得到物质D;

[0127] (9) 将物质D放入浓度为0.1mol/L的稀硫酸溶液里浸渍12小时,然后取出,沥干硫酸溶液后放入80℃鼓风干燥箱中烘干,得到物质E;

[0128] (10) 将物质E放入马弗炉中在300℃条件下煅烧3小时,即得到铁改性低温脱硝SCR催化剂。

[0129] 性能测试试验

[0130] 测定利用不同的金属元素进行负载改性对催化剂性能的影响,结合附图1-3对金属元素活性组分的筛选以及Fe改性前后催化剂催化性能的变化,可以看出铁的负载能明显提高锰基催化剂的抗硫抗水性能。

[0131] 测定不同Fe负载量及煅烧温度对催化剂的比表面积及孔径的影响,以确定最佳Fe负载量及煅烧温度,测定结果如下表1所示:

[0132] 表1不同Fe负载量及煅烧温度下催化剂的比表面积及孔径

[0133]

催化剂	比表面积 (m ² /g)	平均孔径 (nm)	孔容 (cm ³ /g)
T/S	265.648	8.59	0.570
SO ₄ ²⁻ -MnFeCoCe/T/S (350°C)	141.087	7.197	0.304
SO ₄ ²⁻ -MnFeCoCe/T/S (380°C)	186.357	7.216	0.391
SO ₄ ²⁻ -MnFeCoCe/T/S (450°C)	120.962	7.247	0.341
SO ₄ ²⁻ -MnFeCoCe/T/S (550°C)	121.476	7.170	0.318
SO ₄ ²⁻ -MnFeCoCe/T/S (650°C)	146.144	9.168	0.334
SO ₄ ²⁻ -MnCoCe/T/S (380°C)	121.902	7.201	0.316

[0134] 利用XPS光谱测定催化剂表面原子相对浓度,以判定催化剂对反应物质的吸附能力及其催化活性,测定结果如下表2所示:

[0135] 表2XPS光谱测定催化剂表面原子相对浓度

[0136]

催化剂	Mn ²⁺ /Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺	Co ³⁺ /Co ²⁺ /Co ⁺	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺
SO ₄ ²⁻ -MnCoCe/T/S	1:1.02:0.51	-:1.9:1	1.9
SO ₄ ²⁻ -MnFeCoCe/T/S	1:12:1	1:25.5:16	1.82

[0137] 测定实施例1-5催化剂样品和未经铁改性催化剂的抗硫抗水脱硝效率,测定结果如下表3所示:

[0138] 表3不同催化剂样品的抗硫抗水脱硝效率

[0139]

催化剂	160°C时催化剂抗硫抗水脱硝效率(%)
未经铁改性的催化剂	40
实施例1	86
实施例2	90
实施例3	97
实施例4	95
实施例5	80

[0140] 由表3可知,本发明铁改性低温脱硝SCR催化剂在低温条件下同时具有理想的抗硫抗水性能和较高的脱硝活性,在低温(160°C)条件下本发明催化剂的最高脱硝活性达到97%,从而很好地解决了低温条件下SCR催化剂抗硫抗水性能差、易迅速失活的技术问题。

[0141] 以上对本发明优选的具体实施方式和实施例作了详细说明,但是本发明并不限于上述实施方式和实施例,在本领域技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明构思的前提下作出各种变化。

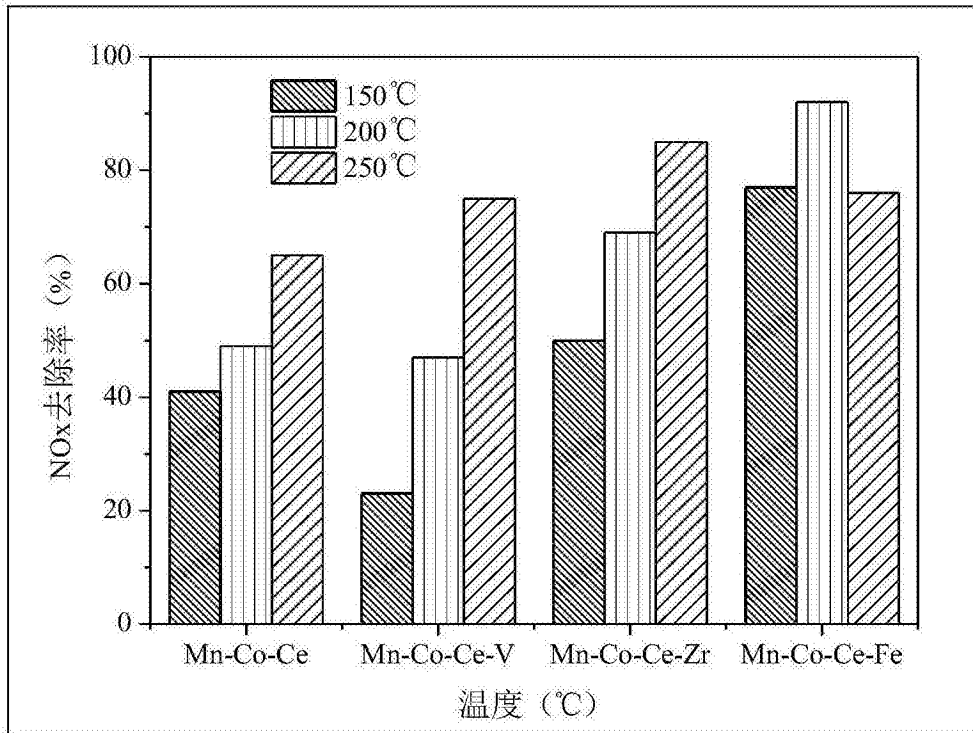


图1

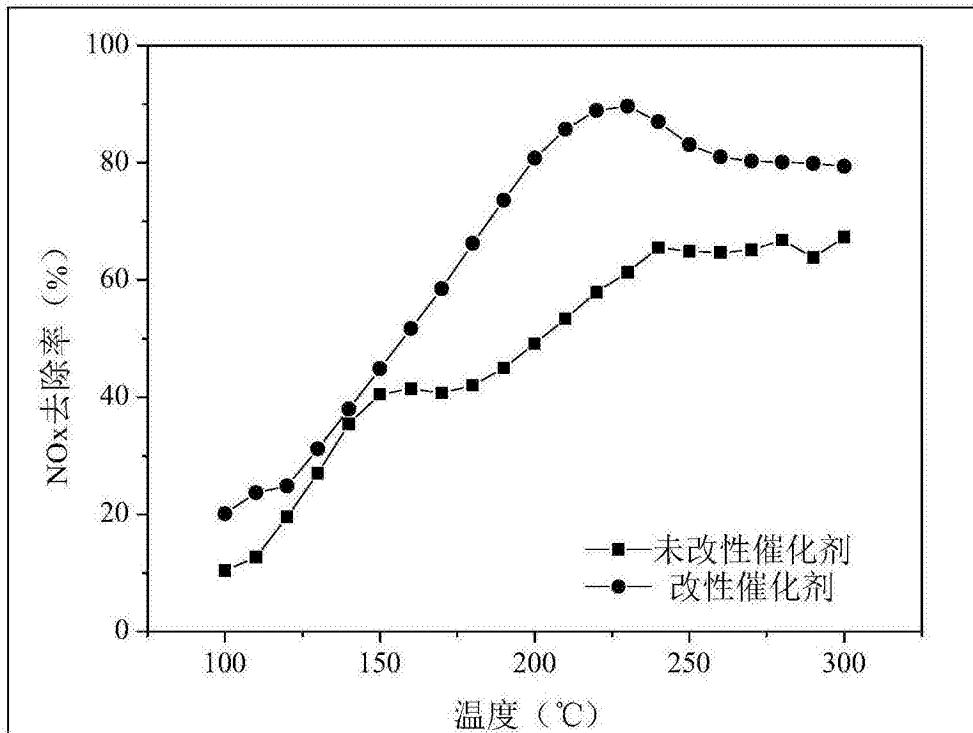


图2

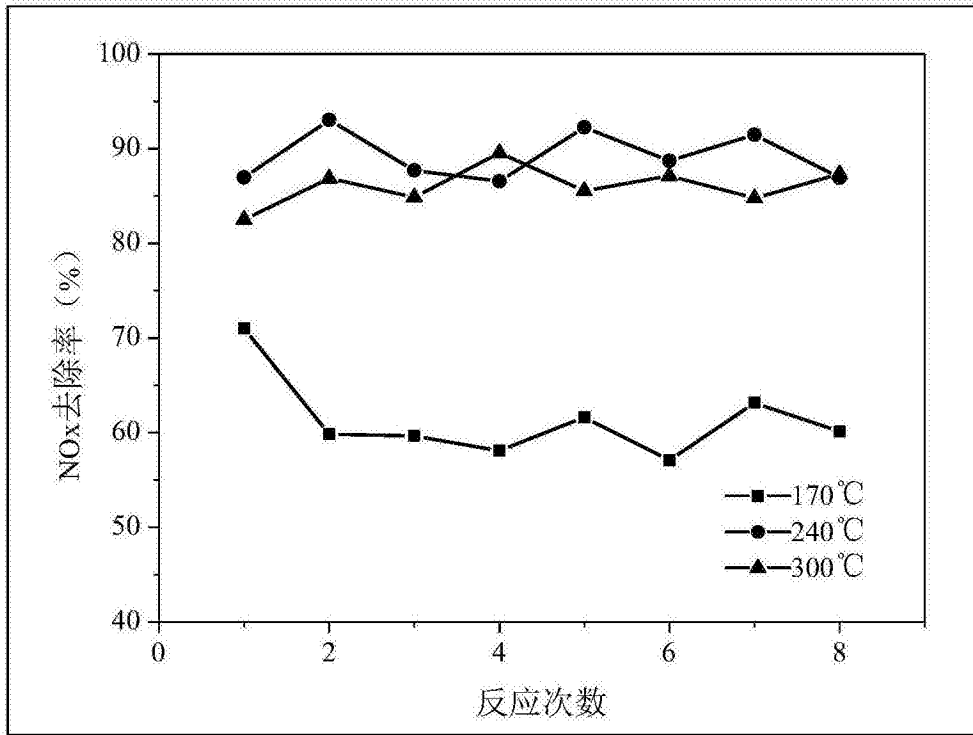


图3

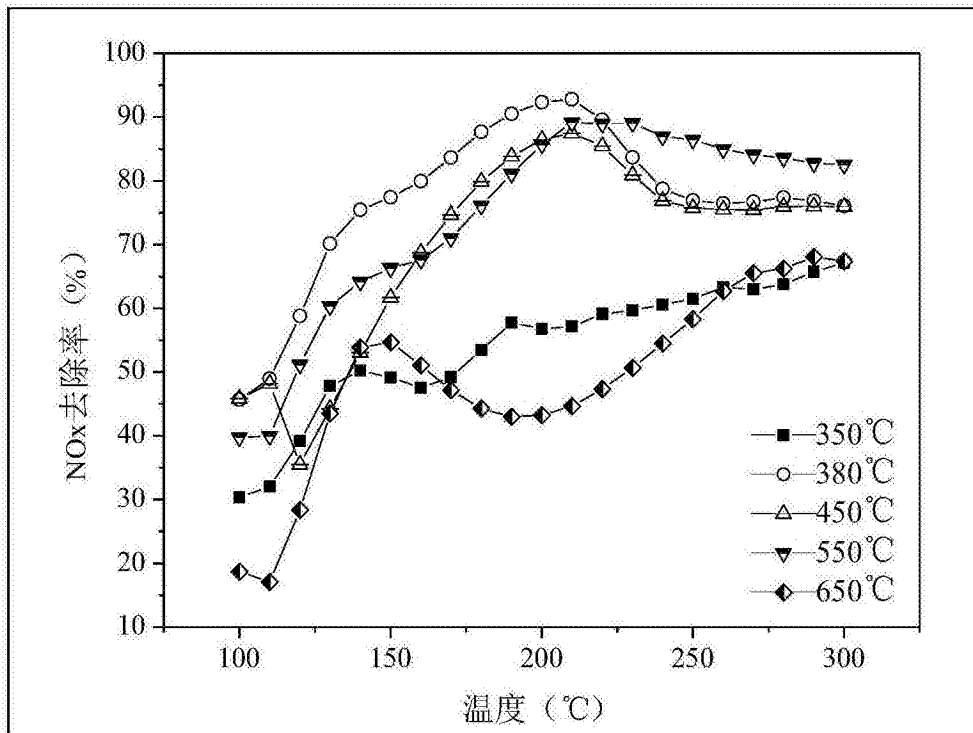


图4

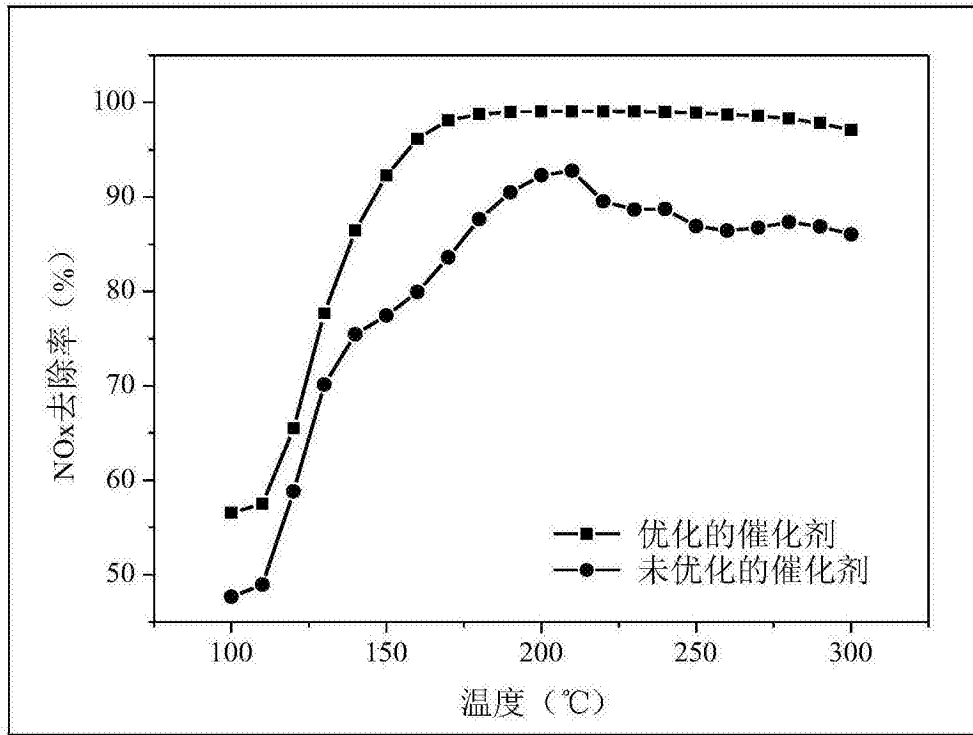


图5

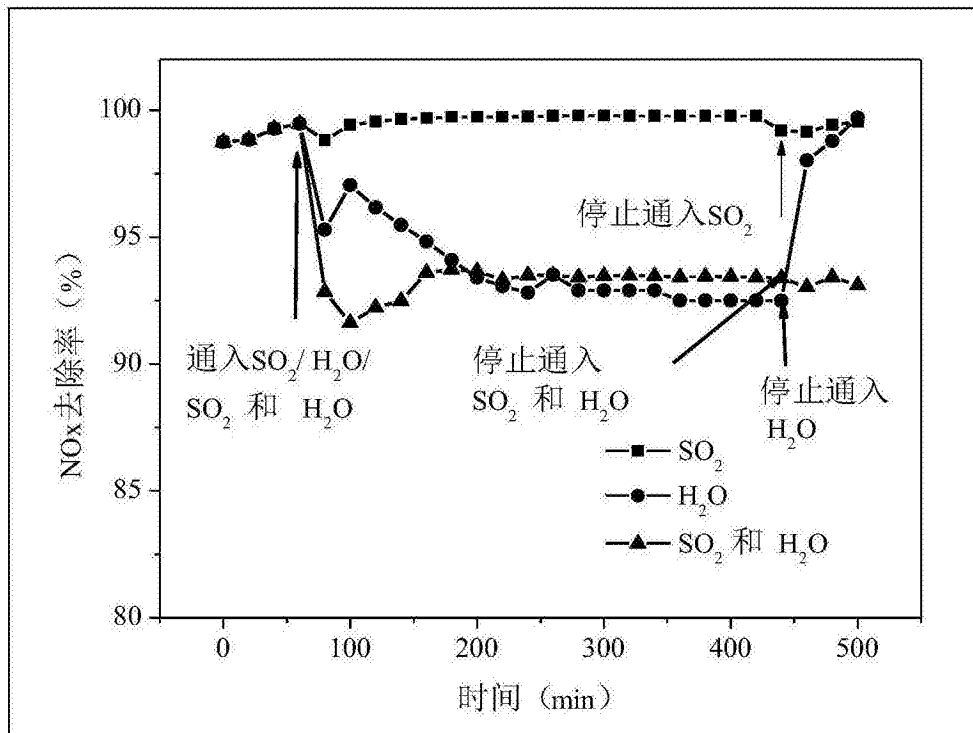


图6

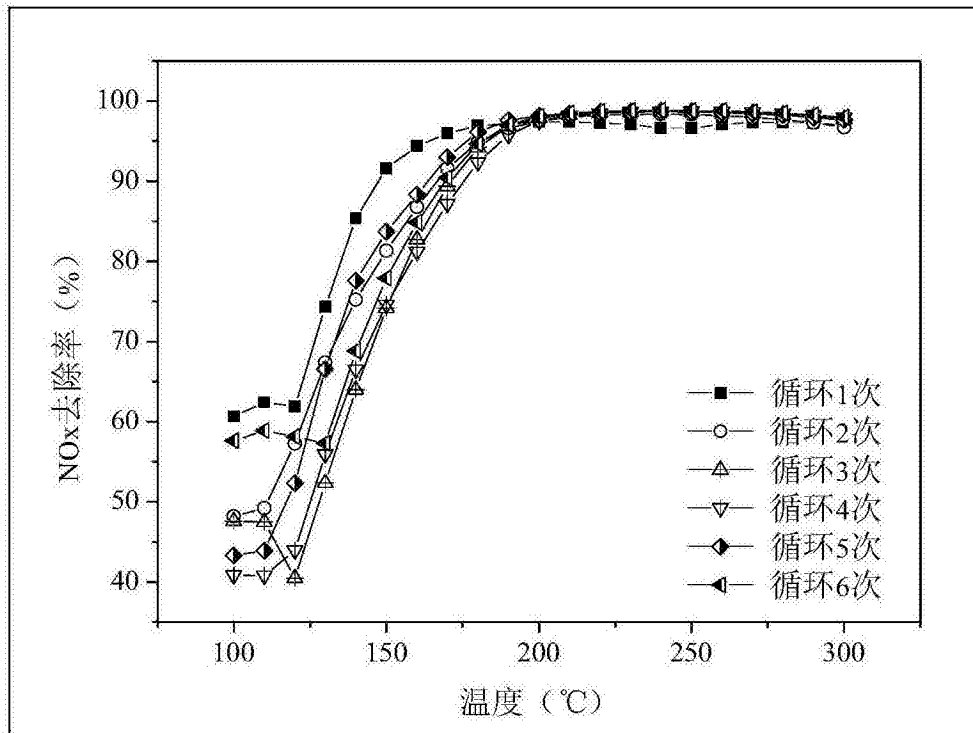


图7

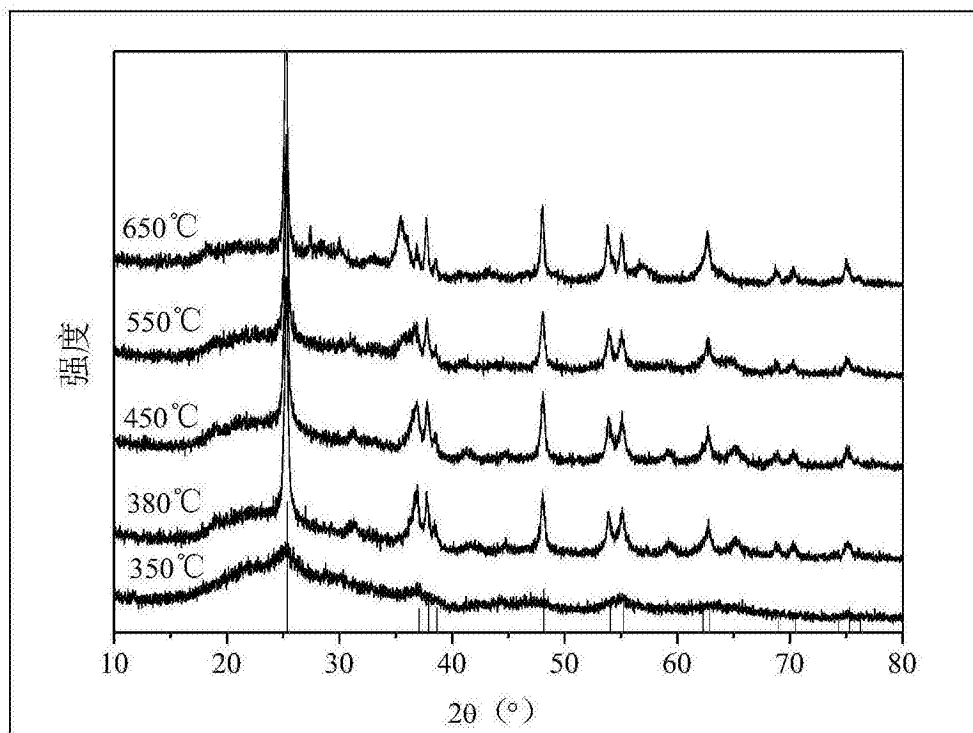


图8a

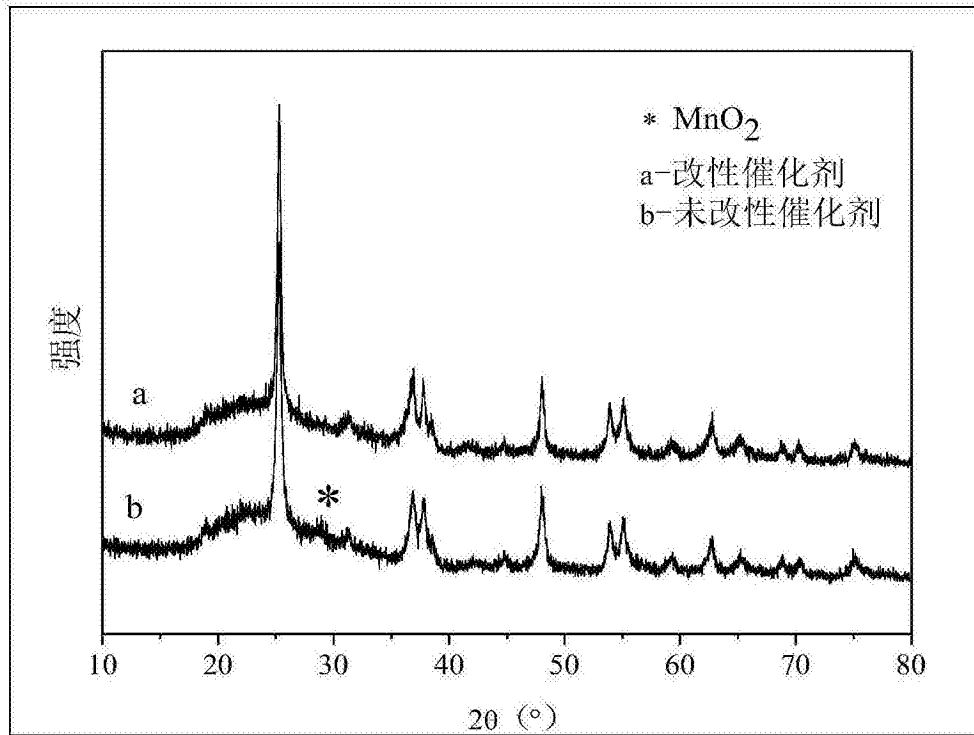


图8b

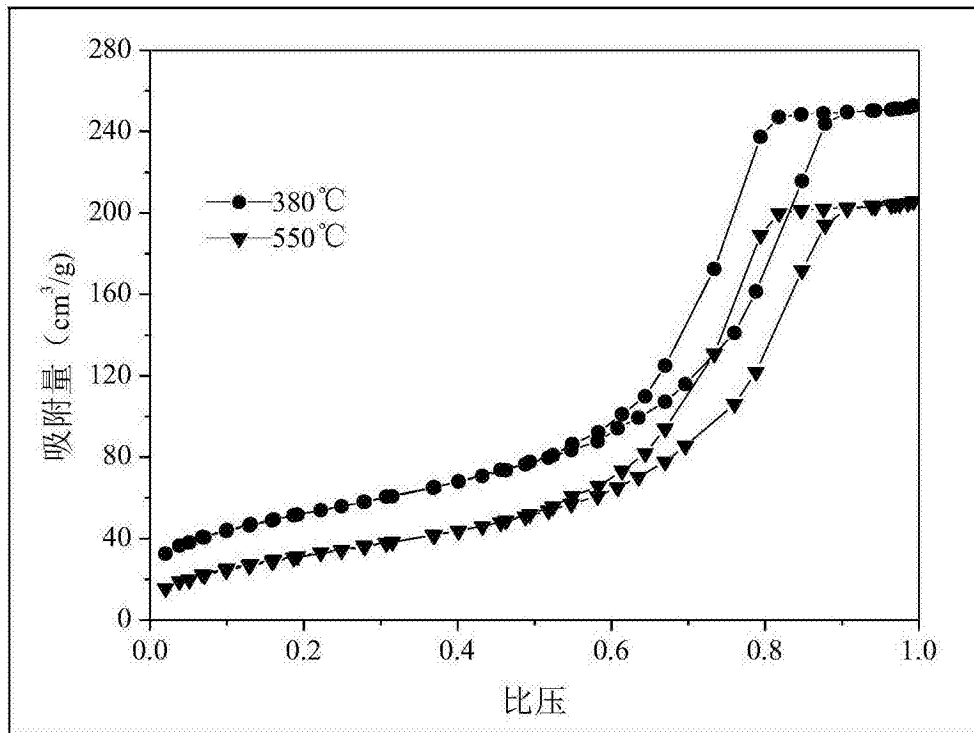


图9

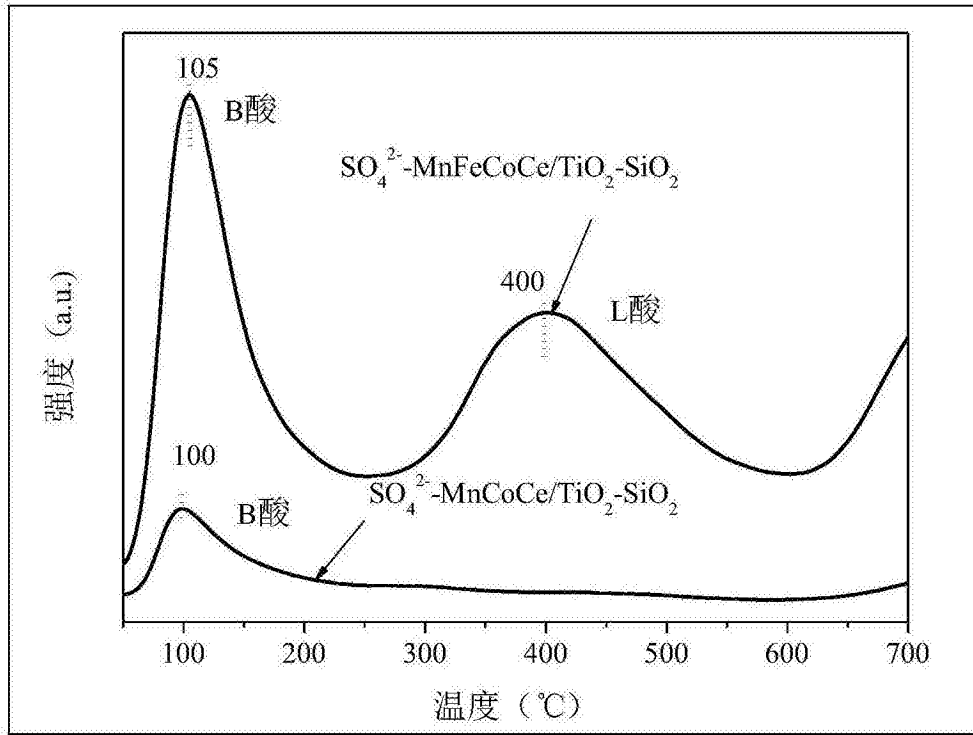


图10