



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111437875 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 27

(21) 申请号 202010212190.9

B01D 53/86 (2006.01)

(22) 申请日 2020.03.24

B01D 53/56 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111437875 A

(56) 对比文件

CN 105413737 A, 2016.03.23

US 2016279609 A1, 2016.09.29

(43) 申请公布日 2020.07.24

US 2014018232 A1, 2014.01.16

(73) 专利权人 武汉科技大学

WO 0072965 A1, 2000.12.07

地址 430081 湖北省武汉市青山区和平大道947号

CN 109999890 A, 2019.07.12

US 2010290963 A1, 2010.11.18

(72) 发明人 吴晓琴 彭罡 陈佳玲 郭立

CN 102824925 A, 2012.12.19

US 2012184429 A1, 2012.07.19

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102

审查员 南林

专利代理师 李丹

(51) Int. Cl.

B01J 29/76 (2006.01)

B01J 37/10 (2006.01)

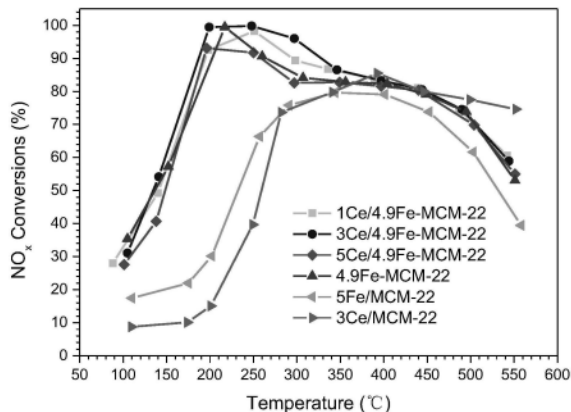
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种具有宽温度范围的铈铁分子筛基催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种具有宽温度范围的铈铁分子筛基催化剂及其制备方法,本发明采用新型的MCM-22分子筛作为催化剂,利用该分子筛的合成特点,在水热合成过程中原位引入Fe作为NH₃-SCR反应的活性位点,得到Fe-MCM-22催化剂,再采用等体积浸渍法引入活性组分Ce,制备双金属负载型Ce/Fe-MCM-22催化剂,用于NH₃-SCR脱除氮氧化物。采用本方法制备的Fe-MCM-22催化剂活性Fe组分分散均匀,催化剂低温催化活性明显提高,温度窗口拓宽;具有较好的分散性和氧化还原性,催化剂的活性高,是一种活性高且活性温度区间宽的Ce/Fe-MCM-22催化剂。



1. 一种具有宽温度范围的铈铁分子筛基催化剂的制备方法,其特征在于,包含如下步骤:

(1) Fe-MCM-22分子筛的制备:将纯水、NaOH、偏铝酸钠、硅溶胶JN-40按照比例65g:1.5g:0.6g:23.7g混合均匀得到溶液A;将去离子水、硝酸铁按照50g:0.5~3.5g混合均匀得到溶液B;将B溶液缓慢加入A溶液,搅拌至少1h,再加入模板剂,陈化2-4h得到初始凝胶,在150-170°C温度下晶化4-7天,得到固液混合的前驱体,然后抽滤洗涤到滤液为中性,滤渣在110°C干燥过夜,然后在550°C焙烧6h,得到的固体在80°C与1mol/L的硝酸铵溶液搅拌交换2次,每次2h,经过抽滤洗涤到滤液为中性后,将得到的滤渣在110°C干燥,然后在550°C焙烧6h,得到Fe-MCM-22分子筛;

(2) Ce/Fe-MCM-22分子筛催化剂的制备:将Fe-MCM-22分子筛分散到0.01~0.1mol/L硝酸铈水溶液中,超声15min,然后室温下搅拌24h,110°C干燥后,放入马弗炉在空气中550°C焙烧6h,得到Ce/Fe-MCM-22催化剂。

2. 如权利要求1所述的具有宽温度范围的铈铁分子筛基催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中模板剂为六亚甲基亚胺HMI。

3. 如权利要求1所述的具有宽温度范围的铈铁分子筛基催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中Fe-MCM-22分子筛中Fe含量 x 为1.5~5.0%。

4. 如权利要求1所述的具有宽温度范围的铈铁分子筛基催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)制备所得的Ce/Fe-MCM-22催化剂中Ce含量 y 为0.5—5 wt%。

5. 如权利要求1所述的具有宽温度范围的铈铁分子筛基催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)制备所得的Ce/Fe-MCM-22催化剂中Ce含量 y 为3 wt%。

6. 一种具有宽温度范围的铈铁分子筛基催化剂,其特征在于:

所述铈铁分子筛基催化剂的通式为 $y\text{Ce}/x\text{Fe-MCM-22}$,其中, x 、 y 为催化剂上Fe、Ce的质量百分含量,所述铈铁分子筛基催化剂是由权利要求1-5所述任一方法制备而成。

7. 如权利要求6所述的具有宽温度范围的铈铁分子筛基催化剂,其特征在于:所述分子筛基催化剂的Fe含量 x 为1.5~5.0%;Ce含量 y 为0.5—5 wt%。

8. 如权利要求6所述的具有宽温度范围的铈铁分子筛基催化剂,其特征在于:所述分子筛为MCM-22,催化剂中活性物种Fe为分子筛一锅法水热合成时引入,Ce为等体积浸渍法引入。

9. 一种具有宽温度范围的铈铁分子筛基催化剂的应用,其特征在于:所述铈铁分子筛基催化剂在 NH_3 选择性催化还原 NO_x 中的应用;用于火电厂、焦化厂烟气的氮氧化物的排放控制领域,所述铈铁分子筛基催化剂的通式为 $y\text{Ce}/x\text{Fe-MCM-22}$,其中, x 、 y 为催化剂上Fe、Ce的质量百分含量,所述铈铁分子筛基催化剂是由权利要求1-5所述任一方法制备而成。

一种具有宽温度范围的铈铁分子筛基催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环境保护中氮氧化物控制技术领域,特别涉及Fe和Ce复合分子筛催化剂的制备方法及应用,用于氨气选择性催化还原氮氧化物,适用于柴油机、稀燃汽油机以及工业生产中涉及到的富氧条件下的 NO_x 净化,如燃煤电厂、冶炼厂或炼油厂等烟气中的 NO_x 处理。

背景技术

[0002] 氮氧化物(NO_x ,主要是NO和 NO_2)是一类重要的大气污染物,会导致酸雨、光化学烟雾等形成,且具有生物呼吸毒性,对人类健康和生态环境会产生显著危害。 NO_x 的主要来源包括固定源工业烟气,如焦炉烟气,燃煤电厂排放的烟气,以及移动源烟气,如机动车尾气,脱除排放烟气中的 NO_x 是防治大气污染的重要手段。

[0003] 目前,氨气选择性催化还原技术(NH_3 -SCR, Selective Catalytic Reduction, SCR)是国际上应用最为广泛的 NO_x 脱除技术。其原理是:采用适当的催化剂,在一定条件下,以 NH_3 作为还原剂将 NO_x 还原为无害的 N_2 和 H_2O 。

[0004] 目前,固定源工业化应用的 NH_3 -SCR催化剂,多以 TiO_2 为载体,再负载上一定量的 V_2O_5 、 WO_3 或 MoO_3 等组分,这类催化剂具有生物毒性,且活性温度范围($350\sim 450^\circ\text{C}$)较高较窄,无法满足现代实际工业应用过程中的低温脱硝需求,因此需要开发具有低温下高脱硝活性,且活性温度范围较宽,适应性更为广泛的脱硝催化剂。

[0005] 近年来,铁基分子筛催化剂(Y、ZSM-5、Beta、CHA型)被发现具有很高的催化活性和氨气选择性,但是该催化剂的低温活性较低,且温度窗口较窄。专利US8987161B2公开了一种离子交换法制备的Fe/ZSM-5催化剂,其优势在于较好的高温脱硝活性,但在温度低于 200°C 时活性不佳。

[0006] MCM-22是一种具有两种独立的孔道系统的MWW型分子筛,其中一种孔道体系内部包含着十二元环大型超笼,这些超笼通过重合六元环,一个堆叠在另一个上面,贯穿在近似椭圆形的十元环窗口中;另一种孔道体系是二维正弦孔道,有效孔径为十元环,周围环绕着与超笼相连的重合六元环。这种独特的孔道体系赋予了催化剂较大的比表面积和孔道扩散性能,有利于活性金属物种的分散。

[0007] Rutkowska等(Applied Catalysis B:Environmental 168-169(2015)531-539)采用离子交换法制备Fe/MCM-22催化剂,其 NH_3 -SCR脱硝性能较低、活性温度区间较窄。专利CN03101531公布了一种铁同晶取代分子筛的方法,即将Fe物种在水热合成过程中原位引入MCM-22分子筛骨架中。这种一锅合成方法能简化催化剂制备流程,提高Fe物种的分散性能,但是否能显著提高其SCR性能未知。

[0008] 分子筛催化剂上活性金属的负载方式对其SCR性能有重要影响,目前主要采取的是浸渍法、离子交换法等方法制备。专利201210179692.1公开了一种铁基分子筛催化剂用于SCR,Fe采用浸渍法或化学气相沉积法负载到分子筛上。专利201210469171公开了一种小孔分子筛上负载过渡金属制备的SCR催化剂,活性金属组分采用后处理的方法负载到分子

筛上。专利CN200810227323.9公开了离子交换法制备 Pt_xFe_{1-x} -ZSM-5催化剂的方法。然而，分子筛催化剂上活性金属物种的分散度和存在状态对催化剂的SCR性能有显著影响。

[0009] 因此亟需一种操作简单，合成条件易控制，易于工业化应用铈铁掺杂分子筛催化剂。

发明内容

[0010] 基于以上现有技术的不足，本发明所解决的技术问题在于提供一种新型的铈铁掺杂分子筛催化剂及其制备方法，该催化剂制备方法操作简单，合成条件易控制，易于工业化应用。并且将所述制备的Ce/Fe-MCM-22分子筛催化剂用于氮氧化物 NH_3 -SCR消除反应，该催化剂表现出良好的活性和稳定性。

[0011] 为了解决上述技术问题，本发明提供一种具有宽温度范围的铈铁分子筛基催化剂的制备方法，催化剂中活性物种Fe为分子筛一锅水热合成时引入，Ce为等体积浸渍法引入，包含如下步骤：

[0012] (1) Fe-MCM-22分子筛的制备：将纯水、NaOH、偏铝酸钠、硅溶胶(JN-40)按照比例65g:1.5g:0.6g:23.7g混合均匀得到溶液A；将去离子水、硝酸铁按照50g:0.5~3.5g混合均匀得到溶液B；将B溶液缓慢加入A溶液，搅拌至少1h，再加入模板剂，陈化2-4h得到初始凝胶，陈化2-4h后，在150-170℃温度下晶化4-7天，得到固液混合的前驱体，然后抽滤洗涤到滤液为中性，滤渣在110℃干燥过夜，然后在550℃焙烧6h，得到的固体在80℃与1mol/L的硝酸铵溶液搅拌交换2次，每次2h，经过抽滤洗涤到滤液为中性后，将得到的滤渣在110℃干燥，然后在550℃焙烧6h，得到Fe-MCM-22分子筛；

[0013] (2) Ce/Fe-MCM-22分子筛催化剂的制备：将Fe-MCM-22分子筛分散到0.01~0.1mol/L硝酸铈水溶液中，超声15min，然后室温下搅拌24h，110℃干燥后，放入马弗炉在空气中550℃焙烧6h，得到Ce/Fe-MCM-22催化剂。

[0014] 作为上述技术方案的优选，本发明提供的具有宽温度范围的铈铁分子筛基催化剂的制备方法进一步包括下列技术特征的部分或全部：

[0015] 作为上述技术方案的改进，所述步骤(1)中模板剂为六亚甲基亚胺HMI。

[0016] 作为上述技术方案的改进，所述步骤(1)中Fe-MCM-22分子筛中Fe含量x为1.5~5.0%，最优Fe含量x为4.9%、硅铝比为30。

[0017] 作为上述技术方案的改进，所述步骤(2)制备所得的Ce/Fe-MCM-22催化剂中Ce含量y为0.5—5wt%。

[0018] 作为上述技术方案的改进，所述步骤(2)制备所得的Ce/Fe-MCM-22催化剂中Ce含量y为3wt%。

[0019] 一种具有宽温度范围的铈铁分子筛基催化剂：

[0020] 所述铈铁分子筛基催化剂的通式为 yCe/xFe -MCM-22，其中，x、y为催化剂上Fe、Ce的质量百分含量。

[0021] 作为上述技术方案的优选，本发明提供的具有宽温度范围的铈铁分子筛基催化剂进一步包括下列技术特征的部分或全部：

[0022] 作为上述技术方案的改进，所述分子筛基催化剂的Fe含量x为1.5~5.0%，最优Fe含量x为4.9%；Ce含量y为0.5—5wt%，最优Ce含量y为3wt%。

[0023] 作为上述技术方案的改进,所述分子筛为MCM-22,催化剂中活性物种Fe为分子筛一锅法水热合成时引入,Ce为等体积浸渍法引入。

[0024] 作为上述技术方案的改进,所述铈铁分子筛基催化剂是由上所述任一方法制备而成。

[0025] 一种具有宽温度范围的铈铁分子筛基催化剂的应用,所述铈铁分子筛基催化剂在 NH_3 选择性催化还原 NO_x 中的应用;特别的用于火电厂、焦化厂烟气的氮氧化物的排放控制领域。

[0026] 与现有技术相比,本发明的技术方案具有如下有益效果:本发明是为了解决传统铁基分子筛催化剂,温度窗口窄,低温下脱硝活性低的问题。本发明采用一锅法合成Fe-MCM-22脱硝催化剂,并进一步在常温下,采用等体积浸渍负载另一种活性组分Ce,从而制备了复合型Ce/Fe-MCM-22催化剂。催化剂制备工艺简单高效,成本低,保证了铁基催化剂的优点的同时,展现了区别传统铁基催化剂的中低温脱硝活性高,活性温度区间宽的优点。在标准SCR反应气氛(500ppm NO 、500ppm NH_3 、5% O_2 、 N_2 作为平衡气),GHSV=60000 h^{-1} 条件下,该型催化剂在150-550 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间的脱硝效率能达到80%以上,具有良好的低温脱硝活性和宽温度窗口。目前焦化厂烟气排放控制策略是先脱硫后脱硝,降低了粉尘和二氧化硫对脱硝催化剂的毒害作用的同时也使得脱硝入口的温度在200 $^{\circ}\text{C}$ 左右的低温范围,本发明的铁掺杂沸石基脱硝催化剂可以应用在焦化厂等类似的固定源烟气脱硝控制上,具有较好的应用前景。

[0027] 上述说明仅是本发明技术方案的概述,为了能够更清楚了解本发明的技术手段,而可依照说明书的内容予以实施,并且为了让本发明的上述和其他目的、特征和优点能够更明显易懂,以下结合优选实施例,详细说明如下。

附图说明

[0028] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例的附图作简单地介绍。

[0029] 图1是本发明不同铈铁基分子筛催化剂 $x\text{Ce}/4.9\text{Fe-MCM-22}$ ($x=1,3,5$),一锅法合成4.9Fe-MCM-22,浸渍法合成5Fe/MCM-22和3Ce/MCM-22的SCR性能图。

具体实施方式

[0030] 下面详细说明本发明的具体实施方式,其作为本说明书的一部分,通过实施例来说明本发明的原理,本发明的其他方面、特征及其优点通过该详细说明将会变得一目了然。

[0031] 实施例一:

[0032] 取65g纯水,加入1.5g NaOH、0.6g偏铝酸钠、23.7g硅溶胶,搅拌混合均匀得到溶液A,取50g纯水,加入3.2g硝酸铁,搅拌均匀得到溶液B,将B溶液缓慢加入A溶液,磁力搅拌混合1h,再加入六亚甲基亚胺继续搅拌陈化2h,将所得凝胶加入带聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在均相反应器内于150 $^{\circ}\text{C}$ 下转动晶化7天。晶化产物经抽滤、洗涤、干燥、研磨、焙烧,得到铁掺杂的Na型的MCM-22样品。在80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下,将Na型MCM-22与1mol/L的硝酸铵溶液进行离子交换,经抽滤、洗涤、干燥、研磨、焙烧,得到铁含量为4.9%的Fe-MCM-22,样品标记为:4.9Fe-A1-MCM-22。

[0033] 实施例二：

[0034] 取0.06g六水合硝酸铈，溶解于8g水中，取2g的4.9Fe-MCM-22样品，分散于上述溶液中，室温搅拌24h，干燥、研磨后得到Ce负载量为1%的1Ce/4.9Fe-MCM-22催化剂。

[0035] 实施例三：

[0036] 取0.18g六水合硝酸铈，溶解于8g水中，取2g的4.9Fe-MCM-22样品，分散于上述溶液中，室温搅拌24h，干燥、研磨后得到Ce负载量为3%的3Ce/4.9Fe-MCM-22催化剂。

[0037] 实施例四：

[0038] 取0.31g六水合硝酸铈，溶解于8g水中，取2g的4.9Fe-MCM-22样品，分散于上述溶液中，室温搅拌24h，干燥、研磨后得到Ce负载量为5%的5Ce/4.9Fe-MCM-22催化剂。

[0039] 对比例一：取1.84g九水硝酸铁，溶解于20g水中，取5g的H-MCM-22样品，分散于上述溶液中，室温搅拌24h，干燥、研磨后得到Fe负载量为5%的5Fe/MCM-22催化剂。

[0040] 对比例二：取0.18g六水合硝酸铈，溶解于8g水中，取2g的H-MCM-22样品，分散于上述溶液中，室温搅拌24h，干燥、研磨后得到Ce负载量为3%的3Ce/MCM-22催化剂。

[0041] 实施例：

[0042] 将对比例一和二以及实施例一至四所制备的产物分别采用粉末压片机进行造粒，得到20-40目的催化剂样品。取一定量的催化剂放入固定床微反应器中，模拟烟气由NO、NH₃、O₂和N₂组成，其中NO:500ppm、NH₃:500ppm、O₂:5%，平衡气为N₂；反应温度100-550℃，空速60000h⁻¹，反应前后烟气组分采用烟气分析仪进行检测和分析。

[0043] 图1是不同铈铁基分子筛催化剂xCe/4.9Fe-MCM-22 (x=1、3、5)，一锅法合成4.9Fe-MCM-22，浸渍法合成5Fe/MCM-22和3Ce/MCM-22的SCR性能图，SCR反应气体组成500ppmNO、500ppmNH₃、5%O₂、N₂为平衡气，GHSV=60000h⁻¹。由图1可知，在空速60000h⁻¹，标准SCR脱硝测试中，与对比例一中采用浸渍法制备的5Fe/MCM-22相比，一锅法合成的4.9Fe-MCM-22的催化活性大幅提升，温度窗口明显扩大，说明采用原位水热合成直接将Fe引入MCM-22分子筛中能明显提高样品的催化活性和扩宽温度窗口。

[0044] 由图1可知，与对比例二中的3Ce/MCM-22相比，实施例六的3Ce/4.9Fe-MCM-22的活性明显优于3Ce/MCM-22，低温活性明显增强，活性温度区间变宽。

[0045] 由图1可知，与实施例一相比，通过浸渍法对4.9Fe-MCM-22样品进行不同量Ce负载改性能进一步提高4.9Fe-MCM-22催化剂的催化活性，降低催化剂起活温度，其中3Ce/4.9Fe-MCM-22的活性最好。

[0046] 本发明公开了一种廉价无毒、制备简便的、用于氨选择性催化还原氮氧化物的铈铁分子筛催化剂及其制备方法。本发明采用新型的MCM-22分子筛作为催化剂，利用该分子筛的合成特点，在水热合成过程中原位引入Fe作为NH₃-SCR反应的活性位点，得到Fe-MCM-22催化剂，再采用等体积浸渍法引入活性组分Ce，制备双金属负载型Ce/Fe-MCM-22催化剂，用于NH₃-SCR脱除氮氧化物。

[0047] 采用本方法制备的Fe-MCM-22催化剂活性Fe组分分散均匀，催化剂低温催化活性明显提高，温度窗口拓宽；进一步等体积浸渍负载的Ce组分具有较好的分散性和氧化还原性，进一步提高催化剂的活性，从而得到活性高且活性温度区间宽的Ce/Fe-MCM-22催化剂；该催化剂制备方法简单、廉价无毒，能克服传统铁基分子筛脱硝低温活性差、温度窗口窄的特点，是一种有潜力的NH₃-SCR催化剂。

[0048] 本发明所列举的各原料,以及本发明各原料的上下限、区间取值,以及工艺参数(如温度、时间等)的上下限、区间取值都能实现本发明,在此不一一列举实施例。

[0049] 以上所述是本发明的优选实施方式而已,当然不能以此来限定本发明之权利范围,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和变动,这些改进和变动也视为本发明的保护范围。

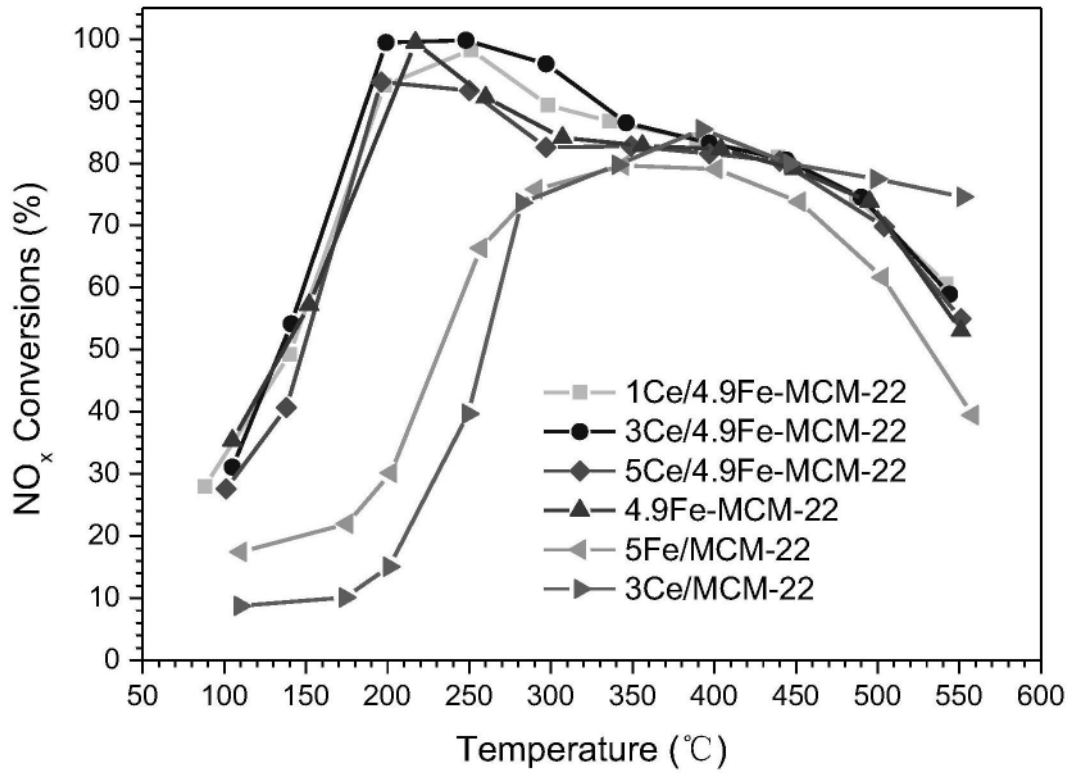


图1