



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111036231 B

(45) 授权公告日 2021.06.15

(21) 申请号 201911242038.9

B01D 53/86 (2006.01)

(22) 申请日 2019.12.06

B01D 53/56 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111036231 A

(56) 对比文件

CN 110339831 A, 2019.10.18

CN 109569587 A, 2019.04.05

(43) 申请公布日 2020.04.21

CN 105170191 A, 2015.12.23

(73) 专利权人 西南化工研究设计院有限公司

CN 105148927 A, 2015.12.16

地址 610225 四川省成都市高新区高朋大道5号

CN 105214679 A, 2016.01.06

CN 103007952 A, 2013.04.03

(72) 发明人 王蕾 张向辉 何霖

冯云桑等. Co-Ce氧化物对MnOx/TiO2低温SCR脱硝催化剂的影响.《材料热处理学报》.2014,第35卷全文.

(74) 专利代理机构 成都九鼎天元知识产权代理有限公司 51214

Sang Moon Lee et.al. MnOx/CeO2-TiO2 mixed oxide catalysts for the selective catalytic reduction.《Chemical Engineering Journal》.2012,全文.

代理人 杜康黎

审查员 张婷婷

(51) Int. Cl.

B01J 23/889 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

B01J 37/10 (2006.01)

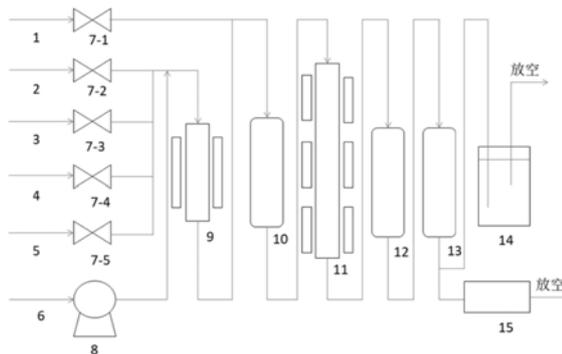
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂及其制备方法及应用

(57) 摘要

本发明公开了一种抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂及其制备方法和应用,所述催化剂包括复合金属氧化物载体以及活性组分,所述催化剂采用水热法制备复合金属氧化物载体,采用浸渍法将活性组分负载于复合金属氧化物载体上,其中复合金属氧化物载体为四氧化三钴、稀土氧化物、二氧化钛的复合金属氧化物,活性组分为二氧化锰,所述稀土金属为镧、铈、镨、钕中的一种或多种。复合载体成分质量比即四氧化三钴与稀土金属氧化物与二氧化钛质量比为:5~10:5~10:60~85;活性组分与载体的质量比为:5~20:80~95。本发明的催化剂具有优异的脱硝活性、抗硫性能及抗碱金属性能,和传统商用催化剂相比,能够具有更长的使用寿命,特别适用于钢铁行业烧结烟气的尾气脱硝处理。



CN 111036231 B

1. 一种抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂,其特征在于,所述催化剂包括载体和活性组分,所述载体为包括钴氧化物、稀土金属氧化物和钛氧化物的复合金属氧化物,所述活性组分为锰氧化物,所述载体由包括各金属氧化物前驱体的混合溶液水热晶化所得,所述活性组分负载于水热制得的载体上;其中,载体以四氧化三钴、稀土金属氧化物、二氧化钛计,其质量比四氧化三钴:稀土金属氧化物:二氧化钛=5~10:5~10:60~85;活性组分以二氧化锰计,二氧化锰与载体的质量比为5~20:80~95;所述稀土金属为镧、铈、镨和钕中的一种或多种;所述活性组分通过浸渍法负载于载体上。

2. 如权利要求1所述一种抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、将钴源、稀土源及钛源前驱体溶解于溶剂中,调节PH至碱性形成悬浮液,将悬浮液水热晶化一段时间,取出悬浮液过滤,将滤饼烘干并焙烧得到复合金属氧化物载体,钴源、稀土源及钛源前驱体按照载体中四氧化三钴与稀土金属氧化物与二氧化钛质量比为:5~10:5~10:60~85投放;

S2、将锰源前驱体浸渍法于步骤(1)所得的复合金属氧化物载体上,浸渍后经干燥和焙烧后形成负载有二氧化锰的催化剂,二氧化锰与载体的质量比为:5~20:80~95;

S3、将步骤(2)所得的催化剂研磨过筛后压片成型得到催化剂成品颗粒。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述钴源前驱体为硝酸钴,所述稀土源前驱体为硝酸镧、硝酸铈、硝酸镨及硝酸钕中一种或多种,所述钛源前驱体为硫酸氧钛。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,按照质量比称取适量前驱体,依次溶解于质量浓度5%~10%的稀硫酸中,在加热水浴中搅拌以致完全溶解后,再继续搅拌一段时间待其充分混合;以1~5mL/min的速率过量滴加浓氨水调节溶液pH至9.5-10.5,将悬浮液转移至水热釜中,在110℃-130℃反应22-26h,待水热釜冷却后,取出悬浮液,洗涤,抽滤后的得到滤饼,将滤饼烘干焙烧,研磨后得到复合金属氧化物载体。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,按照质量比称取适量质量百分含量50%的硝酸锰溶液加入去离子水中,控制50%硝酸锰溶液与去离子水质量比为5~10:90~95,将步骤(1)所得的复合金属氧化物载体加入硝酸锰溶液中,在加热水浴中搅拌,浸渍4h,将水浴温度升至80-90℃后蒸干溶液,经干燥和焙烧后,将焙烧所得样品研磨过筛压片成型得到抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂颗粒。

6. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)和(2)中,干燥温度为均为100~115℃,干燥时间为8~12h。

7. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)和(2)中,焙烧时采用程序升温,在450-550℃焙烧3-6h。

8. 如权利要求1所述的抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂在烧结烟气中的应用,其特征在于,所述抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂应用于固定床反应器中,反应压力为常压,反应温度为150-250℃。

一种抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂及其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于化工环保催化剂技术领域,具体涉及一种抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂及其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 氮氧化物 NO_x (NO 、 NO_2 、 N_2O 等)对大气的污染日益严重,主要表现为形成酸雨、导致光化学烟雾和产生温室效应等,严重危害人类健康.氨气选择性催化还原(NH_3 -SCR) NO_x 是目前最有效的固定源 NO_x 消除技术,成为工业烟气脱硝的主流技术。

[0003] 钢铁行业是继火力发电、机动车、水泥工业后第四大氮氧化物排放源。烧结过程作为钢铁生产必不可少的流程,其过程中产生大量烧结烟气(烧结烟气指混合料点火后随台车运行,在高温烧结成型过程中所产生的含尘废气)。烧结烟气作为钢铁行业废气中的重要组成部分,其废气中氮氧化物排放量约占整体钢铁行业氮氧化物排放量50%。烧结烟气的主要特点:(1)烟气温度较低且变化大,温度范围为100-185℃。(2)含湿量大,一般10-12%左右;露点温度高,露点温度在65-80℃。(3)烟气含氧量较高,含氧量一般可达10-18%,大大高于燃煤锅炉烟气含氧量。(4)烟气含有一定量的氯化氢(HCl)、氟化氢(HF)、硫氧化物(SO_x)、氮氧化物(NO_x)等腐蚀性气体。(5)烟气含尘约为5-30 g/Nm^3 ,经电除尘后一般可控制在100 mg/Nm^3 左右;烟尘中挥发性碱金属含量高。(6) NO_x 和 SO_2 浓度随铁矿原料和燃料的波动较大, NO_x 浓度一般200~400 mg/Nm^3 ,高的可达600 mg/Nm^3 (燃料型 NO_x 占80%以上); SO_2 浓度一般在800~3000 mg/Nm^3 ,高的可达4000 mg/Nm^3 。(7)烟气中含有二噁英。

[0004] 现有技术的脱硝催化剂对于普通烟气可以适用,但针对烧结烟气易于中毒及堵孔,短时间内活性下降,因而使用寿命较短,不利于推广使用。因此根据烧结烟气的特点,研发适合的脱硝催化剂具有重要意义。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是:针对钢铁行业烧结烟气中挥发性碱金属含量高,硫氧化物浓度高,提出一种抗硫抗碱金属毒化的低温脱硝催化剂及其制备方法及应用,提高在不良工况下低温下脱硝催化剂的使用寿命。

[0006] 本发明目的通过以下技术方案来实现:

[0007] 一种抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂,所述催化剂包括载体和活性组分,所述载体为包括钴氧化物、稀土金属氧化物和钛氧化物的复合金属氧化物,所述活性组分为锰氧化物,所述载体由包括各金属氧化物前驱体的混合溶液水热晶化所得,所述活性组分负载于水热制得的载体上;其中,载体以四氧化三钴、稀土金属氧化物、二氧化钛计,其质量比四氧化三钴:稀土金属氧化物:二氧化钛=5~10:5~10:60~85;活性组分以二氧化锰计,二氧化锰与载体的质量比为5~20:80~95。

[0008] 作为本发明所述一种抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂的一个具体实施例,所述稀土金属为镧、铈、镨和钕中的一种或多种。

[0009] 作为本发明所述一种抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂的一个具体实施例,所述活性组分通过浸渍法负载于载体上。

[0010] 烧结烟气中的碱金属元素对SCR催化剂具有较大毒性,碱金属引起的SCR中毒包括物理中毒与化学中毒两种机理,其中物理中毒,以烧结烟气为例,烧结烟气飞灰中碱金属含量高,飞灰粘度大,碱金属盐颗粒在催化剂表面沉积,阻塞部分孔道,导致催化剂比表面积下降,阻碍反应气体与活性组分接触;化学中毒机理为:以传统脱硝催化剂 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 为例,K、Na易与催化剂表面V、W活性酸位点形成V(W)-O-K键,导致活性酸位点数量减少,从而影响还原剂 NH_3 的吸附活化,造成催化剂活性大幅下降。本发明制备含有氧化钴的复合金属氧化物,提高了催化剂表面酸性,氧化钴由于具有优异的电子活性能够优先与碱金属结合,使得催化剂碱金属中毒后,比表面积下降幅度小,氧还原能力提高,且中毒后仍有较多酸性位,提高催化剂抗碱金属中毒能力。

[0011] 钢铁行业烧结烟气温度较低且变化范围大,烟气中含湿量大,氧含量大且烟气中二氧化硫浓度较高等特点,烟气中二氧化硫经氧化后成为三氧化硫氧化硫与 H_2O 和 NH_3 易生成硫酸氢氨,露点温度以下硫酸氢氨粘性很大,易附着于催化剂表面造成催化剂堵孔,影响催化剂活性。本发明向载体中添加稀土氧化物,稀土基氧化物的顺磁性,晶格氧的可移动性,阳离子的可变价性均有助于提高催化剂的抗硫性能以及脱硝活性,以氧化铈为例: CeO_2 具有两个固定氧化态, Ce^{3+} 与 Ce^{4+} ,氧化还原态在两者之间的转变使其具有良好的储氧性能与晶格氧的高移动习性,有利于 O_2 在表面的吸附与活化,提高催化剂的脱硝能力。通过利用 SO_2 与 CeO_2 之间的强相互作用,可以减轻活性组分的硫酸化,从而提高催化剂的抗硫性能。

[0012] 本发明还包括一种抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0013] S1、将钴源、稀土源及钛源前驱体溶解于溶剂中,调节PH至碱性形成悬浮液,将悬浮液水热晶化一段时间,取出悬浮液过滤,将滤饼烘干并焙烧得到复合金属氧化物载体, $Co_aM_bTi_cO_x$ (其中M为稀土金属,a、b、c分别为元素物质的量比,x为催化剂氧的物质的量比),钴源、稀土源及钛源前驱体按照载体中四氧化三钴与稀土金属氧化物与二氧化钛质量比为:5~10:5~10:60~85投放;

[0014] S2、将锰源前驱体浸渍法于步骤(1)所得的复合金属氧化物载体上,浸渍后经干燥和焙烧后形成负载有二氧化锰的催化剂,二氧化锰与载体的质量比为:5~20:80~95;

[0015] S3、将步骤(2)所得的催化剂研磨过筛后压片成型得到催化剂成品颗粒。

[0016] 本发明采用水热晶化制备复合金属氧化物载体,将助剂及酸改性金属氧化物均与载体复合,相比于分散于载体表面,能够提高助剂和酸改性金属氧化物的稳定性,通过水热晶化的方法制备,具有粒子纯度高、分散性好、结晶形态好并且可以通过实验条件调控粒子形态,有助于发挥助剂及酸改性金属氧化物的作用。

[0017] 作为本发明所述一种抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂的制备方法的一个具体实施例,所述钴源前驱体为硝酸钴,所述稀土源前驱体为硝酸镧、硝酸铈、硝酸镨及硝酸钕中一种或多种,所述钛源前驱体为硫酸氧钛。

[0018] 作为本发明所述一种抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂的制备方法的一个具体实施例,所述步骤(1)中,按照质量比称取适量前驱体,依次溶解于质量浓度5%~10%的稀硫酸中,在加热水浴中搅拌以致完全溶解后,再继续搅拌一段时间待其充分混合;以1~5mL/min的速率过量滴加浓氨水调节溶液pH至9.5-10.5,将悬浮液转移至水热釜中,在110°C-130°C

反应22-26h,待水热釜冷却后,取出悬浮液,洗涤,抽滤后的得到滤饼,将滤饼烘干焙烧,研磨后得到复合金属氧化物载体。

[0019] 作为本发明所述一种抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂的制备方法的一个具体实施例,所述步骤(2)中,按照质量比称取适量50%硝酸锰溶液加入去离子水中,控制50%硝酸锰溶液与去离子水质量比为5~10:90~95,将步骤(1)所得的复合金属氧化物载体加入硝酸锰溶液中,在加热水浴中搅拌,浸渍4h,将水浴温度升至80-90℃后蒸干溶液,经干燥和焙烧后,将焙烧所得样品研磨过筛压片成型得到抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂颗粒。

[0020] 作为本发明所述一种抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂的制备方法的一个具体实施例,所述步骤(1)和(2)中,干燥温度为均为100~115℃,干燥时间为8~12h。

[0021] 作为本发明所述一种抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂的制备方法的一个具体实施例,所述步骤(1)和(2)中,焙烧时采用程序升温,经过至少两个较低温度的恒温段后在450-550℃焙烧3-6h。

[0022] 本发明还包括上述的抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂在烧结烟气中的应用,其特征在于,所述抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂应用于固定床反应器中,反应压力为常压,反应温度为150-250℃。

[0023] 通过采用上述方案,与现有技术相比,本发明的有益效果为:本发明提出的一种抗硫抗碱金属低温脱硝催化剂具有优异的脱硝活性、较好的抗硫性能及优异的抗碱金属性能。和传统商用催化剂相比,该催化剂的优异的脱硝活性和良好的抗中毒能力使其比传统的商用催化剂具有更长的使用寿命,特别适用于钢铁行业烧结烟气的尾气脱硝处理。

附图说明

[0024] 本发明将通过例子并参照附图的方式说明,其中:

[0025] 图1为本发明实施的反应装置示意图。

[0026] 附图标记:1-NH₃;2-NO;3-SO₂;4-O₂;5-N₂;6-H₂O;7-1、7-2、7-3、7-4、7-5均为质量流量计;8-平流泵;9-预热器;10-混合器;11-反应器;12-冷却器;13-气液分离器;14-磷酸吸收瓶;15-烟气分析仪。

具体实施方式

[0027] 本说明书中公开的所有特征,或公开的所有方法或过程中的步骤,除了互相排斥的特征和/或步骤以外,均可以以任何方式组合。

[0028] 以下%无特别说明,均为质量百分含量符号。

[0029] 实施例1

[0030] 将98.1g硫酸氧钛溶解于200mL,浓度为7%稀硫酸中,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,依次加入3.02g硝酸钴、3.32g硝酸镧,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,继续搅拌30min,待其充分混合。过量滴加30%浓氨水192.62g,溶液pH=10,滴加速率为3g/min,将悬浮液转移至水热釜中,在120℃反应24h,待水热釜冷却后,取出悬浮液,多次洗涤,至pH=7,抽滤后的得到滤饼。将滤饼于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后粉体研磨,得到复合金属氧化物载体Co_{0.010}La_{0.008}Ti_{0.501}O_x。

[0031] 将20.58g 50%硝酸锰溶液加入100mL去离子水中,将复合金属氧化物载体 $\text{Co}_{0.010}\text{La}_{0.008}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 加入溶液中,50℃水浴搅拌,浸渍4h,将水浴温度升高至85℃,蒸干溶液,将粉体于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后样品研磨过200目筛网,得到低温脱硝催化剂 $\text{MnO}_2/\text{Co}_{0.010}\text{La}_{0.008}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 。

[0032] 实施例2:

[0033] 将98.1g硫酸氧钛溶解于200mL,浓度为7%稀硫酸中,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,依次加入3.02g硝酸钴、6.31g硝酸铈,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,继续搅拌30min,待其充分混合。过量滴加30%浓氨水195.32g,溶液pH=10,滴加速率为3g/min,将悬浮液转移至水热釜中,在120℃反应24h,待水热釜冷却后,取出悬浮液,多次洗涤,至pH=7,抽滤后的得到滤饼。将滤饼于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后粉体研磨,得到复合金属氧化物载体 $\text{Co}_{0.010}\text{Ce}_{0.014}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 。

[0034] 将20.58g 50%硝酸锰溶液加入100mL去离子水中,将复合金属氧化物载体 $\text{Co}_{0.010}\text{Ce}_{0.014}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 加入溶液中,50℃水浴搅拌,浸渍4h,将水浴温度升高至85℃,蒸干溶液,将粉体于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后样品研磨过200目筛网,得到低温脱硝催化剂 $\text{MnO}_2/\text{Co}_{0.010}\text{Ce}_{0.014}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 。

[0035] 实施例3:

[0036] 将98.1g硫酸氧钛溶解于200mL,浓度为7%稀硫酸中,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,依次加入3.02g硝酸钴、3.25g硝酸钕,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,继续搅拌30min,待其充分混合。过量滴加30%浓氨水191.52g,溶液pH=10,滴加速率为3g/min,将悬浮液转移至水热釜中,在120℃反应24h,待水热釜冷却后,取出悬浮液,多次洗涤,至pH=7,抽滤后的得到滤饼。将滤饼于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后粉体研磨,得到复合金属氧化物载体 $\text{Co}_{0.010}\text{Nd}_{0.007}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 。

[0037] 将20.58g 50%硝酸锰溶液加入100mL去离子水中,将复合金属氧化物载体 $\text{Co}_{0.010}\text{Nd}_{0.007}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 加入溶液中,50℃水浴搅拌,浸渍4h,将水浴温度升高至85℃,蒸干溶液,将粉体于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后样品研磨过200目筛网,得到低温脱硝催化剂 $\text{MnO}_2/\text{Co}_{0.010}\text{Nd}_{0.007}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 。

[0038] 实施例4:

[0039] 将98.1g硫酸氧钛溶解于200mL,浓度为7%稀硫酸中,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,依次加入3.02g硝酸钴、3.30g硝酸镨,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,继续搅拌30min,待其充分混合。过量滴加30%浓氨水191.58g,溶液pH=10,滴加速率为3g/min,将悬浮液转移至水热釜中,在120℃反应24h,待水热釜冷却后,取出悬浮液,多次洗涤,至pH=7,抽滤后的得到滤饼。将滤饼于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后粉体研磨,得到复合金属氧化物载体 $\text{Co}_{0.010}\text{Pr}_{0.008}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 。

[0040] 将20.58g 50%硝酸锰溶液加入100mL去离子水中,将复合金属氧化物载体 $\text{Co}_{0.010}\text{Pr}_{0.008}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 加入溶液中,50℃水浴搅拌,浸渍4h,将水浴温度升高至85℃,蒸干溶液,将粉体于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后样品研磨过200目筛网,得到低温脱硝催化剂 $\text{MnO}_2/\text{Co}_{0.010}\text{Pr}_{0.008}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 。

[0041] 实施例5:

[0042] 将96.87g硫酸氧钛溶解于200mL,浓度为7%稀硫酸中,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,依次加入3.62g硝酸钴、6.31g硝酸铈,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,继续搅拌30min,待其充分混合。过量滴加30%浓氨水193.69g,溶液pH=10,滴加速率为3g/min,将悬浮液转移至水热釜中,在120℃反应24h,待水热釜冷却后,取出悬浮液,多次洗涤,至pH=7,抽滤后的得到滤饼。将滤饼于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后粉体研磨,得到复合金属氧化物载体 $\text{Co}_{0.012}\text{Ce}_{0.014}\text{Ti}_{0.494}\text{O}_x$ 。

[0043] 将20.58g 50%硝酸锰溶液加入100mL去离子水中,将复合金属氧化物载体 $\text{Co}_{0.012}\text{Ce}_{0.014}\text{Ti}_{0.494}\text{O}_x$ 加入溶液中,50℃水浴搅拌,浸渍4h,将水浴温度升高至85℃,蒸干溶液,将粉体于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后样品研磨过200目筛网,得到低温脱硝催化剂 $\text{MnO}_2/\text{Co}_{0.012}\text{Ce}_{0.014}\text{Ti}_{0.494}\text{O}_x$ 。

[0044] 实施例6:

[0045] 将94.42g硫酸氧钛溶解于200mL,浓度为7%稀硫酸中,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,依次加入4.83g硝酸钴、6.31g硝酸铈,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,继续搅拌30min,待其充分混合。过量滴加30%浓氨水193.87g,溶液pH=10,滴加速率为3g/min,将悬浮液转移至水热釜中,在120℃反应24h,待水热釜冷却后,取出悬浮液,多次洗涤,至pH=7,抽滤后的得到滤饼。将滤饼于110℃,干燥10h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后粉体研磨,得到复合金属氧化物载体 $\text{Co}_{0.017}\text{Ce}_{0.014}\text{Ti}_{0.482}\text{O}_x$ 。

[0046] 将20.58g 50%硝酸锰溶液加入100mL去离子水中,将复合金属氧化物载体 $\text{Co}_{0.017}\text{Ce}_{0.014}\text{Ti}_{0.482}\text{O}_x$ 加入溶液中,50℃水浴搅拌,浸渍4h,将水浴温度升高至85℃,蒸干溶液,将粉体于110℃,干燥10h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后样品研磨过200目筛网,得到低温脱硝催化剂 $\text{MnO}_2/\text{Co}_{0.017}\text{Ce}_{0.014}\text{Ti}_{0.482}\text{O}_x$ 。

[0047] 实施例7:

[0048] 将91.97g硫酸氧钛溶解于200mL,浓度为7%稀硫酸中,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,依次加入6.04g硝酸钴、6.31g硝酸铈,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,继续搅拌30min,待其充分混合。过量滴加30%浓氨水194.05g,溶液pH=10,滴加速率为3g/min,将悬浮液转移至水热釜中,在120℃反应24h,待水热釜冷却后,取出悬浮液,多次洗涤,至pH=7,抽滤后的得到滤饼。将滤饼于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后粉体研磨,得到复合金属氧化物载体 $\text{Co}_{0.021}\text{Ce}_{0.014}\text{Ti}_{0.469}\text{O}_x$ 。

[0049] 将20.58g50%硝酸锰溶液加入100mL去离子水中,将复合金属氧化物载体 $\text{Co}_{0.021}\text{Ce}_{0.014}\text{Ti}_{0.469}\text{O}_x$ 加入溶液中,50℃水浴搅拌,浸渍4h,将水浴温度升高至85℃,蒸干溶液,将粉体于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后样品研磨过200目筛网,得到低温脱硝催化剂 $\text{MnO}_2/\text{Co}_{0.021}\text{Ce}_{0.014}\text{Ti}_{0.469}\text{O}_x$ 。

[0050] 对比例1:

[0051] 将20.58g50%硝酸锰溶液加入100mL去离子水中,将45g二氧化钛粉体加入溶液中,40~50℃水浴搅拌,浸渍4h,将水浴温度升高至85℃,蒸干溶液,将粉体于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后样品研磨过200目筛网,得到低温脱硝催化剂 $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ 。

[0052] 对比例2

[0053] 将98.1g硫酸氧钛溶解于200mL,浓度为7%稀硫酸中,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,加入3.32g硝酸镧,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,继续搅拌30min,待其充分混合。过量滴加30%浓氨水192.62g,溶液pH=10,滴加速率为3g/min,将悬浮液转移至水热釜中,在120℃反应24h,待水热釜冷却后,取出悬浮液,多次洗涤,至pH=7,抽滤后的得到滤饼。将滤饼于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后粉体研磨,得到复合金属氧化物载体 $\text{La}_{0.008}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 。

[0054] 将20.58g50%硝酸锰溶液加入100mL去离子水中,将复合金属氧化物载体 $\text{La}_{0.008}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 加入溶液中,50℃水浴搅拌,浸渍4h,将水浴温度升高至85℃,蒸干溶液,将粉体于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后样品研磨过200目筛网,得到低温脱硝催化剂 $\text{MnO}_2/\text{La}_{0.008}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 。

[0055] 对比例3

[0056] 将98.1g硫酸氧钛溶解于200mL,浓度为7%稀硫酸中,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,依次加入3.32g硝酸镧,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,继续搅拌30min,待其充分混合。过量滴加30%浓氨水192.62g,溶液pH=10,滴加速率为3g/min,将悬浮液转移至水热釜中,在120℃反应24h,待水热釜冷却后,取出悬浮液,多次洗涤,至pH=7,抽滤后的得到滤饼。将滤饼于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后粉体研磨,得到复合金属氧化物载体 $\text{La}_{0.008}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 。

[0057] 将20.58g50%硝酸锰溶液加入100mL去离子水中后搅拌5min,将3.02g硝酸钴加入上述溶液,搅拌至溶解,将复合金属氧化物载体 $\text{La}_{0.008}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 加入溶液中,50℃水浴搅拌,浸渍4h,将水浴温度升高至85℃,蒸干溶液,将粉体于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后样品研磨过200目筛网,得到低温脱硝催化剂 $\text{MnO}_2-\text{Co}_3\text{O}_4/\text{La}_{0.008}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 。

[0058] 对比例4

[0059] 将98.1g硫酸氧钛溶解于200mL,浓度为7%稀硫酸中,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,依次加入3.02g硝酸钴、50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,继续搅拌30min,待其充分混合。过量滴加30%浓氨水192.62g,溶液pH=10,滴加速率为3g/min,将悬浮液转移至水热釜中,在120℃反应24h,待水热釜冷却后,取出悬浮液,多次洗涤,至pH=7,抽滤后的得到滤饼。将滤饼于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后粉体研磨,得到复合金属氧化物载体 $\text{Co}_{0.010}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 。

[0060] 将20.58g50%硝酸锰溶液加入100mL去离子水中后搅拌5min,将3.32g硝酸镧加入上述溶液,搅拌至溶解将复合金属氧化物载体 $\text{Co}_{0.010}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 加入溶液中,50℃水浴搅拌,浸渍4h,将水浴温度升高至85℃,蒸干溶液,将粉体于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后样品研磨过200目筛网,得到低温脱硝催化剂 $\text{MnO}_2\text{-La}_2\text{O}_3/\text{Co}_{0.010}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 。

[0061] 对比例5

[0062] 将98.1g硫酸氧钛溶解于200mL,浓度为7%稀硫酸中,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,依次加入3.02g硝酸钴、3.32g硝酸镧,50℃水浴搅拌,待其完全溶解后,继续搅拌30min,待其充分混合。过量滴加30%浓氨水192.62g,溶液pH=10,滴加速率为3g/min,继续搅拌老化24h,取出悬浮液,多次洗涤,至pH=7,抽滤后的得到滤饼。将滤饼于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后粉体研磨,得到复合金属氧化物载体 $\text{Co}_{0.010}\text{La}_{0.008}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 。

[0063] 将20.58g50%硝酸锰溶液加入100mL去离子水中,将复合金属氧化物载体 $\text{Co}_{0.010}\text{La}_{0.008}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 加入溶液中,50℃水浴搅拌,浸渍4h,将水浴温度升高至85℃,蒸干溶液,将粉体于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后样品研磨过200目筛网,得到低温脱硝催化剂 $\text{MnO}_2/\text{Co}_{0.010}\text{La}_{0.008}\text{Ti}_{0.501}\text{O}_x$ 。

[0064] 实施例8:

[0065] 本实施例为催化剂活性测试实施例。

[0066] 采用浸渍法进行抗碱金属中毒性能测试:

[0067] 按照K:Mn=0.1的摩尔比浸渍碱金属。称取0.25g氧化钾(K_2O)溶解于100mL去离子水中,将实施例1-7及对比例1的粉末状抗硫抗碱金属催化剂50g,加入氧化钾溶液,50℃水浴搅拌,浸渍4h,将水浴温度升高至85℃,蒸干溶液,将粉体于100℃,干燥8h后焙烧。焙烧程序为常温升温至120℃,在120℃恒温1.5h后由120℃升温至350℃,恒温2h,再由350℃升温至500℃,恒温4h。将焙烧后样品研磨过200目筛网,得到中毒后低温脱硝催化剂。

[0068] 催化剂装填方式:

[0069] 将实施例1-7及对比例1的粉末状抗硫抗碱金属催化剂先通过手动式压片机进行压片,压片后再破碎,破碎后颗粒过40~60目筛网,制备出所需的颗粒状催化剂。取颗粒催化剂12.57mL用于低温脱硝催化剂活性测试,反应固定在不锈钢反应器内进行。

[0070] 实验测定条件:

[0071] $\text{NO}:524.1\text{mg}/\text{m}^3$; $\text{SO}_2:503.1\text{mg}/\text{m}^3$; $\text{NH}_3/\text{NO}=1$; $\text{O}_2:10\%$, $\text{H}_2\text{O}:10\%$,以 N_2 为载气,体积

空速 (GHSV) : 3000h⁻¹, 温度: 150℃、200℃、250℃;

[0072] 原料气分别为NH₃+NO+SO₂+O₂混合气, 载气为N₂, 经过减压计量后进入质量流量计, 进入预热器混合, H₂O以平流泵方式进入预热器, 气体经预热器后进入混合器充分混合, 原料气充分混合后进入反应器发生反应, 反应器采用外加热形式控制温度, 出口气体经冷却气液分离后, 一部分经烟气分析仪, 一部分稀磷酸吸收后放空。

[0073] 采用GASBOARD-3000在线红外烟气分析仪测量样品中NO浓度, NO转化率计算公式如下:

$$[0074] \quad \eta_{NO} = \frac{c_{NO进口} - c_{NO出口}}{c_{NO进口}} \times 100\%$$

[0075] 其中: η_{NO} —NO转化率,

[0076] c_{NO} —进口为NO进口浓度,

[0077] c_{NO} —出口为NO出口浓度;

[0078] 微量反应, 体积变化忽略不计。

[0079] 测定结果如下表1所示:

[0080] 表1实施例及对比例抗硫抗碱金属低温烟气脱硝催化剂在不同温度下NO转化率

样品 \ 温度	150℃	200℃	250℃
实施例 1	85.86%	90.61%	94.15%
实施例 2	86.13%	92.53%	94.23%
实施例 3	86.87%	92.82%	94.66%
实施例 4	86.42%	93.65%	95.37%
[0081] 实施例 5	87.31%	93.27%	95.41%
实施例 6	88.65%	94.81%	96.62%
实施例 7	90.12%	96.56%	98.23%
对比例 1	40.21%	41.35%	45.65%
对比例 2	40.52%	42.67%	48.85%
对比例 3	60.71%	68.34%	75.27%

[0082]	对比例 4	59.21%	65.59%	77.32%
	对比例 5	70.11%	76.95%	82.65%

[0083] 相关测试结果如下：

[0084] 从表1可以看出，本发明抗硫抗碱金属低温烟气脱硝催化剂在经过碱金属毒化和原料气中模拟真实工况添加高比例SO₂气体毒化后，在150~250℃均能保持较好的催化效果，而对比例1单一活性组分的锰基催化剂在经碱金属毒化和高SO₂气氛下，经碱金属毒化后，催化剂发生永久性失活，导致150~250℃时，NO_x转化率仅为40%左右，随着温度上升，活性并未有太大改变；对比例2中，制备复合金属氧化物载体时，未添加氧化钴，催化剂经碱金属毒化后，发生永久性失活，导致150~250℃时，NO_x转化率仅为40%左右，随着温度上升，活性并未有太大改变；对比例3中，采用共浸渍方式，将氧化钴作为活性组分添加进入催化剂，在150℃时，NO_x转化率可达到60.71%，随着温度上升，NO_x转化率可逐步提高，但仍与本发明具有较大差距；对比例4中，采用共浸渍方式，将稀土金属氧化物氧化镧作为活性组分添加进入催化剂，在150℃时，NO_x转化率可达到59.21%，随着温度上升，NO_x转化率可逐步提高，但仍与本发明具有较大差距；对比例5中，采用先共沉淀后老化的方式，制备复合金属氧化物载体，在150℃时，NO_x转化率可达到70.11%，随着温度上升，NO_x转化率可逐步提高，在250℃时，NO_x转化率可达到82.65%，但仍与本发明具有较大差距，说明采用水热法制备复合金属氧化物，其中氧化钴与稀土金属氧化物添加可以极大增强催化剂的抗碱金属以及抗硫能力，提高催化剂活性，适用于温度波动较大、碱金属飞灰中、SO₂含量高的钢铁行业烧结烟气的尾气脱硝处理。

[0085] 本发明并不局限于前述的具体实施方式。本发明扩展到任何在本说明书中披露的新特征或任何新的组合，以及披露的任一新的方法或过程的步骤或任何新的组合。

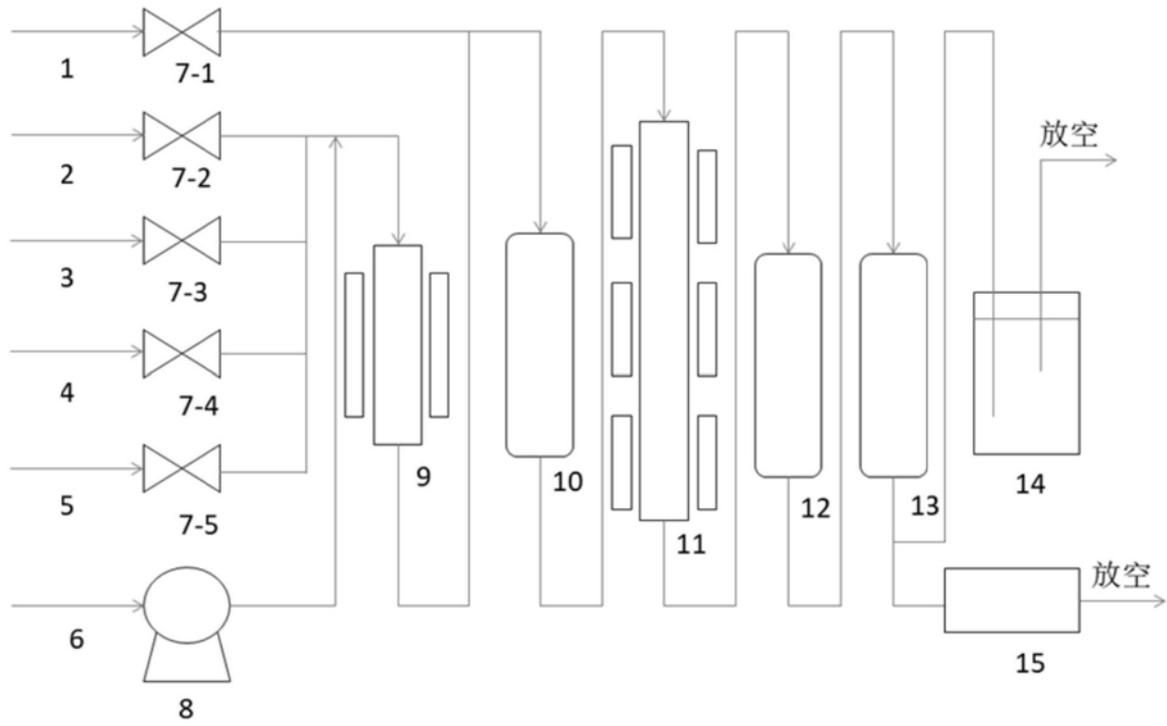


图1