



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108212146 B

(45) 授权公告日 2021.01.12

(21) 申请号 201810017867.6

B01J 23/75 (2006.01)

(22) 申请日 2018.01.09

B01J 23/83 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01J 23/889 (2006.01)

申请公布号 CN 108212146 A

B01J 35/08 (2006.01)

(43) 申请公布日 2018.06.29

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

(73) 专利权人 上海大学

审查员 肖兴荣

地址 200444 上海市宝山区上大路99号

(72) 发明人 张登松 施利毅 韩璐蓬 李红蕊 颜婷婷

(74) 专利代理机构 上海上大专利事务所(普通合伙) 31205

代理人 顾勇华

(51) Int. Cl.

B01J 23/34 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)

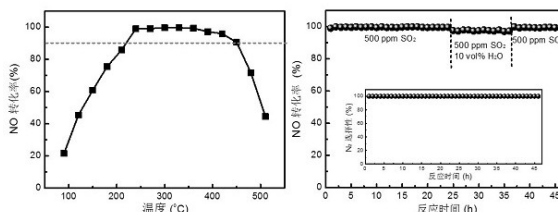
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂及其制备方法。该脱硝催化剂是在金属整体式载体上原位生长氢氧化物,然后借助偶联剂的双向桥联作用一步自组装成金属整体结构化的核壳结构催化剂,其中主活性组分和助剂为核,金属氧化为壳。主活性组分负载量为0.01~30 wt%,助剂负载量为0~30 wt%,金属氧化物负载量为0~50 wt%,余量为金属整体材料。本发明催化剂具有低温活性好、抗硫抗水性能优良、制备方法简单,无需成型、导热性好等优点,适用于燃煤电厂、垃圾焚烧炉和钢厂等排放的尾气中的氮氧化物的处理。



1. 一种金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂,其特征在於:该脱硝催化剂是以整体式金属为载体,其表面负载主活性组分和助剂为核,金属氧化物为壳的核壳结构的催化剂,其活性组分和助剂的粒径为1~30 nm;所述的助剂和主活性组分的质量比为0~0.01;所述的核与壳的质量比为0.1~10;

所述主活性组分为Fe、Mn、Ce中的一种;

所述金属氧化物为SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂中的至少一种;

所述金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂采用如下方法步骤制备而成:

a. 将金属整体式载体进行水热反应,使其表面原位生长一层金属氢氧化物;

b. 将主活性组分前驱盐、助剂前驱盐和偶联剂按0.1-10的质量比溶于有机溶剂中,充分混合均匀,制得均匀透明的偶联剂螯合溶液;

c. 将步骤a所得的产物,浸渍于步骤b所得的偶联剂螯合溶液中,静置0.5~4 h,滴入去离子水,静置0.5~5 h使偶联剂与整体式载体上的氢氧化物中的羟基发生充分水解,烘干后,在300-600℃温度下焙烧3-5 h制得金属整体结构化的核壳结构催化剂。

2. 根据权利要求1所述的金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂,其特征在於:上述整体式金属载体为铝、铁、镁、镍、铜、锌或含有铝、铁、镁、镍、铜、锌的合金的金属丝网或者金属泡沫。

3. 根据权利要求1所述的金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂,其特征在於:所述的助剂为锰、镧、铈、钴、铜、镍、铈、钨、钼、钒中的至少一种。

4. 一种制备权利要求1~3中任一项所述金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂的方法,其特征在於,该方法的具体步骤为:

a. 将金属整体式载体进行水热反应,使其表面原位生长一层金属氢氧化物;

b. 将主活性组分前驱盐、助剂前驱盐和偶联剂按0.1-10的质量比溶于有机溶剂中,充分混合均匀,制得均匀透明的偶联剂螯合溶液;

c. 将步骤a所得的产物,浸渍于步骤b所得的偶联剂螯合溶液中,静置0.5~4 h,滴入去离子水,静置0.5~5 h使偶联剂与整体式载体上的氢氧化物中的羟基发生充分水解,烘干后,在300-600℃温度下焙烧3-5 h制得金属整体结构化的核壳结构催化剂。

5. 根据权利要求4所述的金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂的制备方法,其特征在於:所述的主活性组分前驱盐为铁盐、锰盐或铈盐。

6. 根据权利要求5所述的金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂的制备方法,其特征在於:所述的铁盐为氯化铁、醋酸铁、硝酸铁或乙酰丙酮铁;所述的锰盐为氯化锰、醋酸锰、硝酸锰或乙酰丙酮锰;所述的铈盐为醋酸铈、硝酸铈或氯化铈;主活性组份相对于金属整体式载体的负载量为0.01-30 wt%。

7. 根据权利要求4所述的金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂的制备方法,其特征在於:所述的助剂前驱盐为锰盐、镧盐、铈盐、钴盐、铜盐、镍盐、铈盐、钨盐、钼盐、钒盐中的至少一种。

8. 根据权利要求7所述的金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂,其特征在於:所述的锰盐为氯化锰、醋酸锰、硝酸锰中的一种;镧盐为醋酸镧、硝酸镧、氯化镧中的一种;铈盐为醋酸铈、硝酸铈、氯化铈中的一种;钴盐为氯化钴、醋酸钴、硝酸钴中的一种;铜盐为氯化铜、醋酸铜、硝酸铜中的一种;镍盐为氯化镍、醋酸镍、硝酸镍中的一种;铈盐为醋酸铈、硝酸铈、

氯化铈中的一种；钨盐为钨酸铵、偏钨酸铵、磷钨酸中的一种；锆盐为硝酸锆、硫酸锆、氧氯化锆中的一种；钒盐为偏钒酸铵；助剂相对于金属整体式载体的负载量为0-30 wt%。

9. 根据权利要求4所述的金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂,其特征在于:所述的偶联剂为硅酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、钛酸酯偶联剂、锆酸酯偶联剂中的一种;壳层氧化物相对于金属整体式载体的负载量为0-50 wt%,且壳层氧化物相对于金属整体式载体的负载量不为0。

10. 根据权利要求4所述的金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:所述的水热反应的温度为60~180℃,水热时间为1~36 h。

11. 根据权利要求4所述的金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:所述的有机溶剂为甲醇、丙酮、乙醇中的一种。

12. 根据权利要求4所述的金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂的制备方法,其特征在于:所述的去离子水的用量为金属整体式载体质量的10~50 wt%。

金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种脱硝催化剂及其制备方法,特别是一种以金属整体式载体为原料的金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂及其制备方法,该催化剂适用于工况复杂的含SO₂和水汽的固定源排放的氮氧化物脱除,属于环境保护中氮氧化物控制与净化技术领域。

背景技术

[0002] 随着工业和经济的迅速发展,燃煤电厂、钢铁厂及锅炉厂排放的烟气对大气造成了极大污染。氮氧化物(NO_x)作为主要的大气污染物是酸雨、光化学烟雾、雾霾的重要根源,对生态系统以及人体健康构成巨大威胁。氨选择性催化还原(NH₃-SCR)是国内外应用最为广泛的烟气脱硝技术,催化剂则是该反应的核心。目前V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂催化剂已实现商业化,然而该催化剂活性温度窗口较高(300~400 °C),因此需将催化装置置于除尘、脱硫之前,以保证高温条件,但高粉尘和高SO₂气氛易导致催化剂中毒失活。然而若将脱硝置于除尘脱硫之后,烟气温度通常较低,催化剂活性严重下降。因此急需待开发高效低温抗硫SCR催化剂。

[0003] 传统V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂催化剂在实际应用时一般需要进行挤压成型或是涂覆在一些成型的载体上,如蜂窝陶瓷或者活性炭等,但是这些载体热响应慢、传质性能低、易受粉尘等影响、使用寿命短。近年来,金属载体具有排气阻力小、热导率高、热熔小等优点而得到越来越多的关注。中国专利CN100455352C和中国专利CN102166515A公开了氧化铝涂层的蜂窝状金属丝网负载的TiO₂或WO₃-TiO₂催化剂,但涂覆技术涉及到催化剂活性组分的二次负载,具有步骤繁琐、处理成本高、涂层不均匀、催化剂易脱落等缺点,很难适应复杂的工况应用,并且也没有根本解决低温抗硫性能差的缺陷,因此亟待开发新型低温抗硫金属整体式脱硝催化剂的制备技术。

发明内容

[0004] 本发明的目的之一在于克服现有技术中存在的问题,提出了一种金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂。

[0005] 本发明的目的之二在于提供该脱硝催化剂的制备方法。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂,其特征在于该脱硝催化剂是以整体式金属为载体,其表面负载主活性组分和助剂为核,金属氧化物为壳的核壳结构的催化剂,其活性组分和助剂的粒径为1-30 nm;所述的助剂和主活性组分的质量比为0-0.01;所述的核与壳的质量比为0.1-10。

[0008] 上述整体式金属载体为铝、铁、镁、镍、铜、锌或含有铝、铁、镁、镍、铜、锌的合金的金属丝网或者金属泡沫。

[0009] 上述的主活性组分为Fe、Mn、Ce的一种。

[0010] 上述的助剂为锰、镧、铈、钨、铜、镍、铈、钨、钼、钒中的至少一种。

[0011] 上述的金属氧化物为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 的至少一种。

[0012] 一种制备上述的金属整体结构化的核壳结构脱硝催化剂的方法,其特征在于该方法的具体步骤为:

[0013] a. 将金属整体式载体进行水热反应,使其表面原位生长一层金属氢氧化物;

[0014] b. 将主活性组分前驱盐、助剂前驱盐和偶联剂按0.1-10的质量比溶于有机溶液中,充分混合均匀,制得均匀透明的偶联剂敖合溶液;

[0015] c. 将步骤a所得的产物,浸渍于步骤b所得的偶联剂敖合溶液中,静置0.5~4 h,滴入去离子水,静置0.5~5 h使偶联剂与整体式载体上的氢氧化物中的羟基发生充分水解,烘干后,在300-600℃温度下焙烧3-5 h制得金属整体结构化的核壳结构催化剂。

[0016] 上述的主活性组分前驱盐为铁盐、锰盐或铈盐。

[0017] 上述的铁盐为氯化铁、醋酸铁、硝酸铁或乙酰丙酮铁;所述的锰盐为氯化锰、醋酸锰、硝酸锰或乙酰丙酮锰;所述的铈盐为醋酸铈、硝酸铈或氯化铈;主活性组份相对于金属整体式载体的负载量为0.01-30 wt%。

[0018] 上述的助剂前驱盐为锰盐、镧盐、铟盐、钴盐、铜盐、镍盐、铈盐、钨盐、锆盐、钒盐中的至少一种。

[0019] 上述的锰盐为氯化锰、醋酸锰、硝酸锰中的一种;镧盐为醋酸镧、硝酸镧、氯化镧的一种;铟盐为醋酸铟、硝酸铟、氯化铟的一种;钴盐为氯化钴、醋酸钴、硝酸钴中的一种;铜盐为氯化铜、醋酸铜、硝酸铜中的一种;镍盐为氯化镍、醋酸镍、硝酸镍中的一种;铈盐为醋酸铈、硝酸铈、氯化铈中的一种;钨盐为钨酸铵、偏钨酸铵、磷钨酸中的一种;锆盐为硝酸锆、硫酸锆、氧氯化锆中的一种;钒盐为偏钒酸铵;助剂相对于金属整体式载体的负载量为0-30 wt%。

[0020] 上述的偶联剂为硅酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、钛酸酯偶联剂、锆酸酯偶联剂的一种。壳层氧化物相对于金属整体式载体的负载量为0-50 wt%。

[0021] 上述的水热反应的温度为60~180 °C,水热时间为1~36 h。

[0022] 上述的有机溶剂为甲醇、丙酮、乙醇中的一种。

[0023] 上述的去离子水的用量为金属整体式载体质量的10~50 wt%。

[0024] 本发明与现有技术相比,其优势如下:

[0025] (1) 与传统涂覆技术制备整体式催化剂相比,本整体式催化剂制备简单易于工业放大,原位生长使其催化层不易脱落。金属整体为载体,压降低、导热性更好。

[0026] (2) 本整体式催化剂与传统钒钨钛催化剂相比,具有环境毒性小,低温活性高,抗硫抗水性能优异,更适用于工况复杂的脱硝应用。

附图说明

[0027] 图1为实施例四所制备的铝丝网结构化的二氧化钛包裹的铁钴催化剂的抗硫活性和抗硫、抗水稳定性曲线。

具体实施方式

[0028] 为了更清楚地说明本发明,列举以下实施例,但本发明可实施的情况并不仅限于实施例的范围。

[0029] 实施例一:将1 g 铝丝网置于含去离子水的水热反应釜中,100 °C水热12 h。去离子水洗涤3次,100 °C烘干12 h,制得铝丝网结构化的拟薄水铝石复合材料。称取含0.1 g Fe的硝酸铁和0.03 g Ce的硝酸铈溶于0.8 g甲醇中,加入0.416 g 双三乙醇胺二异丙基钛酸酯,超声10分钟。然后将铝丝网结构化的拟薄水铝石初湿浸渍于上述混合溶液,静置2小时后,滴入0.08 g去离子水,静置4 h使偶联剂与整体式载体上的拟薄水铝石发生充分水解。所得材料100 °C烘干12 h、500°C焙烧3 h制得铝丝网结构化的二氧化钛包裹的铁铈催化剂。

[0030] 测试上述催化剂的催化活性,模拟烟气由N₂、O₂、NO、NH₃、SO₂组成,其中NO、NH₃、SO₂体积浓度均为500 ppm,O₂浓度为3%,平衡气为氮气。将制备完成的催化剂取0.5 g放入固定床石英管反应器中进行活性测试,在反应温度90~510 °C,空速为20000 h⁻¹的条件下,在250-420 °C之间均可实现90%以上的NO脱除率,且N₂选择性为100%。该催化剂在270 °C、SO₂浓度为500 ppm时,NO转化率为98%,24 h活性基本不变,通入10%的水汽,活性降到96%左右并且维持12 h不变,水汽关掉后活性提高至98%的NO脱除率。

[0031] 实施例二:将1 g 铝丝网置于含去离子水的水热反应釜中,100 °C水热12 h。去离子水洗涤3次,100 °C烘干12 h,制得铝丝网结构化的拟薄水铝石复合材料。称取含0.1 g Fe的硝酸铁和0.03 g Zr的硝酸锆溶于0.8 g甲醇中,加入0.416 g 双三乙醇胺二异丙基钛酸酯,超声10分钟。然后将铝丝网结构化的拟薄水铝石初湿浸渍于上述混合溶液,静置2小时后,滴入0.08 g去离子水,静置4 h使偶联剂与整体式载体上的拟薄水铝石发生充分水解。所得材料100 °C烘干12 h、500°C焙烧3 h制得铝丝网结构化的二氧化钛包裹的铁锆催化剂。

[0032] 测试上述催化剂的催化活性,模拟烟气由N₂、O₂、NO、NH₃、SO₂组成,其中NO、NH₃、SO₂体积浓度均为500 ppm,O₂浓度为3%,平衡气为氮气。将制备完成的催化剂取0.5 g放入固定床石英管反应器中进行活性测试,在反应温度90~510 °C,空速为20000 h⁻¹的条件下,在300-420 °C之间均可实现90%以上的NO脱除率,300 °C以下N₂选择性为100%。该催化剂在270 °C、SO₂浓度为500 ppm时,NO转化率为99%,24 h活性基本不变,通入10%的水汽,活性降到97%左右并且维持12 h不变,水汽关掉后活性提高至99%的NO脱除率。

[0033] 实施例三:将1 g 铝丝网置于含去离子水的水热反应釜中,100 °C水热12 h。去离子水洗涤3次,100 °C烘干12 h,制得铝丝网结构化的拟薄水铝石复合材料。称取含0.1 g Fe的硝酸铁和0.03 g La的硝酸镧溶于0.8 g甲醇中,加入0.416 g 双三乙醇胺二异丙基钛酸酯,超声10分钟。然后将铝丝网结构化的拟薄水铝石初湿浸渍于上述混合溶液,静置2小时后,滴入0.08 g去离子水,静置4 h使偶联剂与整体式载体上的拟薄水铝石发生充分水解。所得材料100 °C烘干12 h、500°C焙烧3 h制得铝丝网结构化的二氧化钛包裹的铁镧催化剂。

[0034] 测试上述催化剂的催化活性,模拟烟气由N₂、O₂、NO、NH₃、SO₂组成,其中NO、NH₃、SO₂体积浓度均为500 ppm,O₂浓度为3%,平衡气为氮气。将制备完成的催化剂取0.5 g放入固定床石英管反应器中进行活性测试,在反应温度90~510 °C,空速为20000 h⁻¹的条件下,在270-420 °C之间均可实现90%以上的NO脱除率,350 °C以下N₂选择性为100%。该催化剂在270 °C、SO₂浓度为500 ppm时,NO转化率为95%,24 h活性基本不变,通入10%的水汽,活性降到92%左右并且维持12 h不变,水汽关掉后活性提高至95%的NO脱除率。

[0035] 实施例四：

[0036] 将1 g 铝丝网置于含去离子水的水热反应釜中,100 °C水热12 h。去离子水洗涤3次,100 °C烘干12 h,制得铝丝网结构化的拟薄水铝石复合材料。称取含0.1 g Fe的硝酸铁和0.03 g Co的硝酸钴溶于0.8 g甲醇中,加入0.416 g 双三乙醇胺二异丙基钛酸酯,超声10分钟。然后将铝丝网结构化的拟薄水铝石初湿浸渍于上述混合溶液,静置2小时后,滴入0.08 g去离子水,使偶联剂与整体式载体上的拟薄水铝石发生充分水解。所得材料100 °C烘干12 h、500 °C焙烧3 h制得铝丝网结构化的二氧化钛包裹的铁钴催化剂。

[0037] 测试上述催化剂的催化活性,模拟烟气由N₂、O₂、NO、NH₃、SO₂组成,其中NO、NH₃、SO₂体积浓度均为500 ppm,O₂浓度为3%,平衡气为氮气。将制备完成的催化剂取0.5 g放入固定床石英管反应器中进行活性测试,结果如图一所示。在反应温度90~510 °C,空速为20000 h⁻¹的条件下,在240~420 °C之间均可保持90%以上的氮氧化物脱除率,且N₂选择性为100%。该催化剂在240 °C、SO₂浓度为500 ppm时,NO转化率接近100%,且24 h活性基本不变,通入10%的水汽,活性降到97%左右并且维持12 h不变,水汽关掉后活性提高至接近100%的NO脱除率。

[0038] 实施例五：

[0039] 将1 g 铝丝网置于含去离子水的水热反应釜中,100 °C水热12 h。去离子水洗涤3次,100 °C烘干12 h,制得铝丝网结构化的拟薄水铝石复合材料。称取含0.1 g Mn的硝酸锰和0.03 g Co的硝酸钴溶于0.8 g甲醇中,加入0.416 g 双三乙醇胺二异丙基钛酸酯,超声10分钟。然后将铝丝网结构化的拟薄水铝石初湿浸渍于上述混合溶液,静置2小时后,滴入0.08 g去离子水,使偶联剂与整体式载体上的拟薄水铝石发生充分水解。所得材料100 °C烘干12 h、500 °C焙烧3 h制得铝丝网结构化的二氧化钛包裹的锰钴催化剂。

[0040] 测试上述催化剂的催化活性,模拟烟气由N₂、O₂、NO、NH₃、SO₂组成,其中NO、NH₃、SO₂体积浓度均为500 ppm,O₂浓度为3%,平衡气为氮气。将制备完成的催化剂取0.5 g放入固定床石英管反应器中进行活性测试,在反应温度90~510 °C,空速为20000 h⁻¹的条件下,在210~420 °C之间均可保持90%以上的氮氧化物脱除率,具有较好的低温活性和较宽的温度窗口。

[0041] 实施例六：

[0042] 将1 g 铝丝网置于含去离子水的水热反应釜中,100 °C水热12 h。去离子水洗涤3次,100 °C烘干12 h,制得铝丝网结构化的拟薄水铝石复合材料。称取含0.1 g Mn的硝酸锰和0.03 g Ce的硝酸铈溶于0.8 g甲醇中,加入0.416 g 双三乙醇胺二异丙基钛酸酯,超声10分钟。然后将铝丝网结构化的拟薄水铝石初湿浸渍于上述混合溶液,静置2小时后,滴入0.08 g去离子水,使偶联剂与整体式载体上的拟薄水铝石发生充分水解。所得材料100 °C烘干12 h、500 °C焙烧3 h制得铝丝网结构化的二氧化钛包裹的锰铈催化剂。

[0043] 测试上述催化剂的催化活性,模拟烟气由N₂、O₂、NO、NH₃、SO₂组成,其中NO、NH₃、SO₂体积浓度均为500 ppm,O₂浓度为3%,平衡气为氮气。将制备完成的催化剂取0.5 g放入固定床石英管反应器中进行活性测试,在反应温度90~510 °C,空速为20000 h⁻¹的条件下,在230~420 °C之间均可保持90%以上的氮氧化物脱除率,具有较好的低温活性和较宽的温度窗口。

[0044] 实施例七:将1 g 铝丝网置于含去离子水的水热反应釜中,100 °C水热12 h。去离

子水洗涤3次,100 °C烘干12 h,制得铝丝网结构化的拟薄水铝石复合材料。称取含0.1 g Fe的硝酸铁和0.03 g Ce的硝酸铈溶于0.8 g甲醇中,加入0.26 g 锆酸酯偶联剂(ZCA-N44),超声10分钟。然后将铝丝网结构化的拟薄水铝石初湿浸渍于上述混合溶液,静置2小时后,滴入0.08 g去离子水,静置4 h使偶联剂与整体式载体上的拟薄水铝石发生充分水解。所得材料100 °C烘干12 h、500 °C焙烧3 h制得铝丝网结构化的二氧化锆包裹的铁铈催化剂。

[0045] 测试上述催化剂的催化活性,模拟烟气由N₂、O₂、NO、NH₃、SO₂组成,其中NO、NH₃、SO₂体积浓度均为500 ppm,O₂浓度为3%,平衡气为氮气。将制备完成的催化剂取0.5 g放入固定床石英管反应器中进行活性测试,在反应温度90~510 °C,空速为20000 h⁻¹的条件下,在300~360 °C之间均可实现90%以上的NO脱除率,且N₂选择性为100%。该催化剂在270 °C、SO₂浓度为500 ppm时,NO转化率为97%,24 h活性基本不变,通入10%的水汽,活性降到96%左右并且维持12 h不变,水汽关掉后活性提高至97%的NO脱除率。

[0046] 实施例八:将1 g 铝丝网置于含去离子水的水热反应釜中,100 °C水热12 h。去离子水洗涤3次,100 °C烘干12 h,制得铝丝网结构化的拟薄水铝石复合材料。称取含0.1 g Fe的硝酸铁和0.03 g Mn的硝酸锰溶于0.8 g甲醇中,加入0.26 g 锆酸酯偶联剂(ZCA-N44),超声10分钟。然后将铝丝网结构化的拟薄水铝石初湿浸渍于上述混合溶液,静置2小时后,滴入0.08 g去离子水,静置4 h使偶联剂与整体式载体上的拟薄水铝石发生充分水解。所得材料100 °C烘干12 h、500 °C焙烧3 h制得铝丝网结构化的二氧化锆包裹的铁锰催化剂。

[0047] 测试上述催化剂的催化活性,模拟烟气由N₂、O₂、NO、NH₃、SO₂组成,其中NO、NH₃、SO₂体积浓度均为500 ppm,O₂浓度为3%,平衡气为氮气。将制备完成的催化剂取0.5 g放入固定床石英管反应器中进行活性测试,在反应温度90~510 °C,空速为20000 h⁻¹的条件下,在270~360 °C之间均可实现90%以上的NO脱除率,且N₂选择性为100%。该催化剂在270 °C、SO₂浓度为500 ppm时,NO转化率为99%,24 h活性基本不变,通入10%的水汽,活性降到98%左右并且维持12 h不变,水汽关掉后活性提高至99%的NO脱除率。

[0048] 实施例九:将1 g 铝丝网置于含去离子水的水热反应釜中,100 °C水热12 h。去离子水洗涤3次,100 °C烘干12 h,制得铝丝网结构化的拟薄水铝石复合材料。称取含0.1 g Fe的硝酸铁和0.03 g La的硝酸镧溶于0.8 g甲醇中,加入0.26 g 锆酸酯偶联剂(ZCA-N44),超声10分钟。然后将铝丝网结构化的拟薄水铝石初湿浸渍于上述混合溶液,静置2小时后,滴入0.08 g去离子水,静置4 h使偶联剂与整体式载体上的拟薄水铝石发生充分水解。所得材料100 °C烘干12 h、500 °C焙烧3 h制得铝丝网结构化的二氧化锆包裹的铁镧催化剂。

[0049] 测试上述催化剂的催化活性,模拟烟气由N₂、O₂、NO、NH₃、SO₂组成,其中NO、NH₃、SO₂体积浓度均为500 ppm,O₂浓度为3%,平衡气为氮气。将制备完成的催化剂取0.5 g放入固定床石英管反应器中进行活性测试,在反应温度90~510 °C,空速为20000 h⁻¹的条件下,在270~360 °C之间均可实现90%以上的NO脱除率,且N₂选择性为100%。该催化剂在270 °C、SO₂浓度为500 ppm时,NO转化率为98%,24 h活性基本不变,通入10%的水汽,活性降到96%左右并且维持12 h不变,水汽关掉后活性提高至98%的NO脱除率。

[0050] 实施例十:将1 g 铝丝网置于含去离子水的水热反应釜中,100 °C水热12 h。去离

子水洗涤3次,100 °C烘干12 h,制得铝丝网结构化的拟薄水铝石复合材料。称取含0.1 g Fe的硝酸铁和0.03 g Co的硝酸钴溶于0.8 g甲醇中,加入0.26 g 锆酸酯偶联剂(ZCA-N44),超声10分钟。然后将铝丝网结构化的拟薄水铝石初湿浸渍于上述混合溶液,静置2小时后,滴入0.08 g去离子水,静置4 h使偶联剂与整体式载体上的拟薄水铝石发生充分水解。所得材料100 °C烘干12 h、500 °C焙烧3 h制得铝丝网结构化的二氧化锆包裹的铁钴催化剂。

[0051] 测试上述催化剂的催化活性,模拟烟气由N₂、O₂、NO、NH₃、SO₂组成,其中NO、NH₃、SO₂体积浓度均为500 ppm,O₂浓度为3%,平衡气为氮气。将制备完成的催化剂取0.5 g放入固定床石英管反应器中进行活性测试,在反应温度90~510 °C,空速为20000 h⁻¹的条件下,在270~360 °C之间均可实现90%以上的NO脱除率,且N₂选择性为100%。该催化剂在270 °C、SO₂浓度为500 ppm时,NO转化率为99%,24 h活性基本不变,通入10%的水汽,活性降到97%左右并且维持12 h不变,水汽关掉后活性提高至99%的NO脱除率。

[0052] 实施例十一:将1 g 泡沫镍置于含去离子水的水热反应釜中,加入0.01 M的硝酸镍和0.04 M的氯化铵,100 °C水热3 h。去离子水洗涤3次,100 °C烘干12 h,制得泡沫镍结构化的氢氧化镍复合材料。称取含0.1 g Fe的硝酸铁和0.03 g Ce的硝酸铈溶于0.8 g甲醇中,加入0.26 g 锆酸酯偶联剂(ZCA-N44),超声10分钟。然后将泡沫镍结构化的氢氧化镍初湿浸渍于上述混合溶液,静置2小时后,滴入0.08 g去离子水,静置4 h使偶联剂与整体式载体上的强氧化镍的羟基发生充分水解。所得材料100 °C烘干12 h、500 °C焙烧3 h制得泡沫镍结构化的二氧化锆包裹的铁铈催化剂。

[0053] 测试上述催化剂的催化活性,模拟烟气由N₂、O₂、NO、NH₃、SO₂组成,其中NO、NH₃、SO₂体积浓度均为500 ppm,O₂浓度为3%,平衡气为氮气。将制备完成的催化剂取0.5 g放入固定床石英管反应器中进行活性测试,在反应温度90~510 °C,空速为20000 h⁻¹的条件下,在300~350 °C之间均可实现90%以上的NO脱除率,且N₂选择性为100%。该催化剂在270 °C、SO₂浓度为500 ppm时,NO转化率为95%,24 h活性基本不变,通入10%的水汽,活性降到92%左右并且维持12 h不变,水汽关掉后活性提高至95%的NO脱除率。

[0054] 实施例十二:将1 g 泡沫镍置于含去离子水的水热反应釜中,加入0.01 M的硝酸镍和0.04 M的氯化铵,100 °C水热3 h。去离子水洗涤3次,100 °C烘干12 h,制得泡沫镍结构化的氢氧化镍复合材料。称取含0.1 g Fe的硝酸铁和0.03 g Ce的硝酸铈溶于0.8 g甲醇中,加入0.416 g双三乙醇胺二异丙基钛酸酯,超声10分钟。然后将泡沫镍结构化的氢氧化镍初湿浸渍于上述混合溶液,静置2小时后,滴入0.08 g去离子水,静置4 h使偶联剂与整体式载体上的氢氧化镍的羟基发生充分水解。所得材料100 °C烘干12 h、500 °C焙烧3 h制得泡沫镍结构化的二氧化钛包裹的铁铈催化剂。

[0055] 测试上述催化剂的催化活性,模拟烟气由N₂、O₂、NO、NH₃、SO₂组成,其中NO、NH₃、SO₂体积浓度均为500 ppm,O₂浓度为3%,平衡气为氮气。将制备完成的催化剂取0.5 g放入固定床石英管反应器中进行活性测试,在反应温度90~510 °C,空速为20000 h⁻¹的条件下,在270~420 °C之间均可实现90%以上的NO脱除率,且N₂选择性为100%。该催化剂在270 °C、SO₂浓度为500 ppm时,NO转化率为96%,24 h活性基本不变,通入10%的水汽,活性降到93%左右并且维持12 h不变,水汽关掉后活性提高至96%的NO脱除率。

[0056] 上述对于示例性实施例进行说明,不应理解为对本发明进行限制。虽然已经公开

了多个示例性实施例,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,采用与本发明上述实施例相同或近似的步骤及结构,而得到的其他的金属整体式脱硝催化剂的制备方法以及实施该方法制备的脱硝催化剂,均在本发明的保护范围之内。

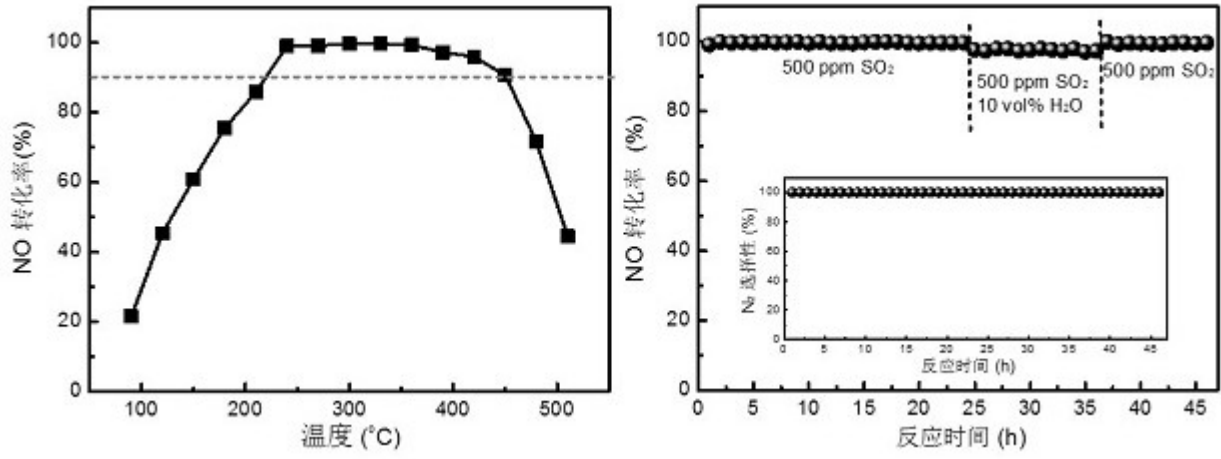


图 1