

一种降低烟气 NO_x 排放的规整结构催化剂及其制备和使用方法

技术领域

本发明总体涉及催化裂化领域，具体涉及用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂及其制备方法和应用以及不完全再生烟气的处理方法。

背景技术

原油价格的不断攀升大幅度增加了炼厂的加工成本。对此，炼厂一方面通过购进低价的劣质油来降低成本；另一方面通过深度加工重质油来增加经济收益。催化裂化作为炼厂重油加工的重要手段，在炼厂有着举足轻重的地位。其不仅是炼油厂重油平衡、生产清洁燃料的主要手段，更是炼油厂的节能增效的关注点。但是，催化裂化是一种催化剂快速失活的快速催化反应体系。因此，解决催化剂再生的问题一直是催化裂化发展的主线。

在流化催化裂化（FCC）过程中，原料油与（再生的）催化剂在提升管快速接触进行催化裂化反应。反应生成的焦炭沉积到催化剂上造成其失活。失活的催化剂经汽提后进入再生器，与再生器底部进入的再生空气或富含氧气的空气接触进行烧焦再生。再生的催化剂循环回反应器再次参与催化裂化反应。根据再生过程中形成的烟气（简称再生烟气）的过剩氧含量的高低或 CO 氧化的充分程度，可将催化裂化装置分为带有完全再生和不完全再生操作的催化裂化装置（简称完全再生和不完全再生催化裂化装置）。

完全再生操作中，焦炭及焦炭中的含氮化合物在再生空气的作用下生成 CO₂ 和 N₂，同时还会产生 CO 和 NO_x 等污染物。使用催化助剂是控制 CO 和 NO_x 排放污染的重要技术措施。

用于控制烟气（再生烟气）中 NO_x 排放的催化助剂通常称为降低 NO_x 排放助剂或 NO_x 还原助剂，例如 CN102371150A 公开了一种用于降低催化裂化再生烟气 NO_x 排放的非贵金属组合物，所述组合物的堆比不超过 0.65 克/毫升，以所述组合物的重量为基准，含有以氧化物计：
(1) 50-99 重量 % 的无机氧化物载体，(2) 0.5-40 重量 % 的选自 IIA、IIB、IVB 和 VIB 族的一种或几种非贵金属元素，和 (3) 0.5-30 重量 %

的稀土元素。所述组合物用于流化催化裂化，能够显著降低再生烟气 NO_x 排放。

不完全再生操作中，再生器出口的再生烟气的过剩氧含量低，CO 浓度高，并且 NO_x 浓度很低，而还原态氮化物如 NH₃、HCN 等浓度较高。这些还原态氮化物随着烟气向下游流动，在用于回收能量的 CO 锅炉中，若被充分氧化，则生成 NO_x；若未被充分氧化，则剩余的 NH₃ 等易造成下游洗涤塔废水氨氮超标，或者与烟气中的 SO_x 反应生成铵盐析出造成余锅或其它烟气后处理设备（如 SCR）结盐，影响装置长周期运行。因而，对于不完全再生过程形成的烟气（简称不完全再生烟气），使用催化助剂催化转化 NH₃ 等物质，可降低烟气中 NO_x 排放，并延长装置运行周期。

US5021144 公开了一种降低不完全再生 FCC 装置烟气中 NH₃ 排放的方法，该方法是在再生器中加入过量的 CO 作为助燃剂，加入量是可防止稀相床层尾燃的最小加入量的 2-3 倍。该方法虽然可以降低不完全再生 FCC 装置烟气中 NH₃ 排放，但 CO 的使用量较大，存在能耗较高的缺陷，且不利于环境保护。

US4755282 公开了一种降低部分再生或不完全再生 FCC 装置烟气中 NH₃ 排放的方法。该方法通过向再生器中加入粒度在 10-40μm 的氨分解催化剂，使其在稀相床层中维持一定的浓度，将 NH₃ 转化为 N₂ 和水。所述氨分解催化剂的活性组分可以是分散于无机氧化物载体上的贵金属。

CN101024179A 公开了一种 FCC 过程中使用的还原 NO_x 的组合物，该组合物含(i)基本上不含沸石的酸性金属氧化物、(ii)碱金属、碱土金属和它们的混合物和(iii)储氧组分。用贵金属浸渍制备的组合物，以转化不完全再生催化裂化装置烟气中的气相还原氮类物质，降低烟气 NO_x 排放。

目前，用于控制不完全再生催化裂化装置的再生烟气的 NH₃ 和 NO_x 排放的催化剂技术研究和应用报道相对较少。由于不完全再生催化裂化装置的再生烟气组成与完全再生催化裂化装置的再生烟气组成差别显著，现有适用于完全再生催化裂化装置的催化助剂，在不完全再生催化裂化装置上的应用效果不理想。上述技术中公开的催化助剂组合物虽然能够在一定程度上催化转化再生烟气中 NH₃ 等还原态氮化

物，但对烟气中 NH_3 等还原态氮化物的催化转化活性仍有待提高，以减缓 NH_3 等沉积结盐对设备运行的影响。因而需要开发适用于不完全再生催化裂化装置的再生烟气污染物减排的催化剂体系，进一步降低再生烟气 NO_x 排放。

5

发明内容

针对现有技术再生烟气污染物减排过程中，特别是不完全再生烟气污染物减排过程中， NH_3 等还原态氮化物的催化转化活性较低的缺陷，本发明提供用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂及其制备方法和应用，还提供不完全再生烟气的处理方法。本发明提供的用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂对还原态氮化物的催化转化活性高，制备方法简单，并且用于催化裂化过程中，能够有效地降低不完全再生烟气中 NO_x 排放。

为了实现上述目的，本发明的第一方面提供一种用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂，该催化剂包括：规整结构载体和分布在规整结构载体内表面和/或外表面的活性组分涂层，其中，以所述催化剂的总重量为基准，所述活性组分涂层的含量为约 1-50 重量%；所述活性组分涂层含有活性金属组分和基质；所述活性金属组分包括第一金属元素、第二金属元素、第三金属元素和第四金属元素；所述第一金属元素选自第 VIII 族非贵金属元素；所述第一金属元素包括 Fe 和 Co；以氧化物计，Fe 与 Co 的重量比为约 1: (0.05-20)；所述第二金属元素选自第 IA 和/或 IIA 族金属元素中的至少一种；所述第三金属元素选自第 IB-VIIB 族非贵金属元素中的至少一种；并且所述第四金属元素选自贵金属元素中的至少一种。优选地，以所述催化剂的总重量为基准，所述活性组分涂层的含量为约 10-50 重量%；约 15-40 重量%，或约 20-35 重量%，或者 2-30 重量%，5-25 重量%，或约 7-20 重量%。

优选地，以氧化物计，Fe 与 Co 的重量比为约 1: (0.1-10)，优选为约 1: (0.3-3)，进一步优选为约 1: (0.5-2)，最优选为约 1: (0.6-1)。

本发明的第二方面提供一种制备用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂的方法，该方法包括：

方案一：

(1) 将基质源、第一金属元素前驱体、第二金属元素前驱体、第

三金属元素前驱体、第四金属元素前驱体和水混合打浆，得到活性组分涂层浆液；和

(2) 用所述活性组分涂层浆液涂覆规整结构载体，并进行干燥和第一焙烧，以得到分布在规整结构载体内表面和/或外表面的活性组分涂层；

或者

方案二：

a) 将基质源、第一金属元素前驱体、第二金属元素前驱体、第三金属元素前驱体和水混合打浆，得到第一浆液；

10 b) 用所述第一浆液涂覆规整结构载体，并进行干燥和第二焙烧，以在所述规整结构载体内表面和/或外表面形成含有部分活性金属组分的涂层，得到半成品催化剂；和

c) 用含有第四金属元素前驱体的溶液涂覆步骤 b) 得到的所述半成品催化剂，然后进行并干燥和/或第三焙烧，以得到分布在规整结构载体内表面和/或外表面的活性组分涂层；

其中，第一金属元素选自第 VIII 族非贵金属元素，所述第一金属元素包括 Fe 和 Co，第二金属元素选自第 IA 和/或 IIA 族金属元素中的至少一种，第三金属元素选自第 IB-VIIB 族非贵金属元素中的至少一种，并且第四金属元素选自贵金属元素中的至少一种；并且

20 其中，第一金属元素前驱体中，Fe 的前驱体和 Co 的前驱体的用量使得，制得的催化剂中，以氧化物计，Fe 与 Co 的重量比为约 1:(0.05-20)。

根据本发明的第三方面，提供由上述方法制得的用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂。

根据本发明的第四方面，提供上述用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂在催化裂化的不完全再生烟气处理中的应用。

根据本发明的第五方面，提供一种不完全再生烟气的处理方法，该方法包括：将不完全再生烟气与催化剂接触，所述催化剂为本发明提供的上述用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂。

优选地，所述接触在 CO 焚烧炉和/或 CO 焚烧炉前设置的烟气通道中进行，进一步优选在 CO 焚烧炉前设置的烟气通道中进行。

本发明提供的用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂与现有技术相比，具有以下技术效果：

(1) 规整结构催化剂中，特定种类的活性组分以涂层的方式分布在规整结构催化剂内/外表面，涂层中活性组分分散度较高，对 NH_3 等还原态氮化物的催化转化活性明显提高；

(2) 本发明提供的不完全再生烟气的处理方法，采用本发明提供的规整结构催化剂，提高了对 NH_3 等还原态氮化物的催化转化活性，可以有效降低不完全再生烟气中 NO_x 排放。优选情况下，将催化剂与不完全再生烟气在 CO 焚烧炉和/或 CO 焚烧炉前设置的烟气通道中进行，进一步优选在 CO 焚烧炉前设置的烟气通道中进行，更有利于对 NH_3 等还原态氮化物的催化转化活性的提高，且对 FCC 产品分布完全没有影响。

附图说明

附图是用来提供对本申请的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于解释本申请，但并不构成对本发明的限制。在附图中：

图 1 为实施例 1 和实施例 5 制得的用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂的 XRD 图谱。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。如说明书和所附权利要求书中所使用的，单数形式“一个”，“一种”和“所述”包括其复数对象，除非上下文另外明确指出。本发明中，所使用的术语“规整结构催化剂”是指包括规整结构载体和分布在载体内表面和/或外表面的活性组分涂层的催化剂；“规整结构载体”为具有规整结构的载体。

本发明的第一方面提供一种用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂，该催化剂包括：规整结构载体和分布在规整结构载体内表面和/或外表面的活性组分涂层，其中，以所述催化剂的总重量为基准，所述活性组分涂层的含量为约 1-50 重量%；所述活性组分涂层含有活

性金属组分和基质；所述活性金属组分包括第一金属元素、第二金属元素、第三金属元素和第四金属元素；所述第一金属元素选自第 VIII 族非贵金属元素；所述第一金属元素包括 Fe 和 Co；以氧化物计，Fe 与 Co 的重量比为约 1: (0.05-20)；所述第二金属元素选自第 IA 和/或
5 IIA 族金属元素中的至少一种；所述第三金属元素选自第 IB-VIIB 族非贵金属元素中的至少一种；并且所述第四金属元素选自贵金属元素中的至少一种。

本发明提供的规整结构催化剂中，活性组分第一金属元素（包括 Fe 和 Co）、第二金属元素、第三金属元素和第四金属元素以活性组分
10 涂层形式存在于规整结构载体内表面和/或外表面，涂层中活性组分分散度较高，对 NH₃ 等还原态氮化物的催化转化活性明显提高。

根据本发明的一种优选实施方式，以所述催化剂的总重量为基准，所述活性组分涂层的含量为至少约 1 重量%，至少约 2 重量%，至少约 3 重量%，至少约 4 重量%，至少约 5 重量%，至少约 10 重量%，至少
15 约 15 重量%，至少约 20 重量%，等，并且至多约 50 重量%，至多约 45 重量%，至多约 40 重量%，至多约 35 重量%，至多约 30 重量%，至多约 25 重量%，至多约 20 重量%，至多约 15 重量%，等。优选地，以所述催化剂的总重量为基准，所述活性组分涂层的含量为例如约 1-50 重量%，约 2-50 重量%，约 5-50 重量%，约 10-50 重量%，约 15-40
20 重量%，优选为约 20-35 重量%，进一步优选为约 20-30 重量%。在一个变型中，以所述催化剂的总重量为基准，所述活性组分涂层的含量为 2-30 重量%，5-25 重量%，或约 7-20 重量%。

根据本发明提供的规整结构催化剂，优选地，以所述活性组分涂层的总重量为基准，所述基质的含量为约 10-90 重量%，以氧化物计，
25 所述第一金属元素的含量为约 0.5-50 重量%，所述第二金属元素的含量为约 0.5-20 重量%，所述第三金属元素的含量为约 0.5-20 重量%，并且以元素计，所述第四金属元素的含量为约 0.001-0.15 重量%。

进一步优选地，以所述活性组分涂层的总重量为基准，所述基质的含量为约 50-90 重量%，以氧化物计，所述第一金属元素的含量为约
30 3-30 重量%，所述第二金属元素的含量为约 1-20 重量%，所述第三金属元素的含量为约 1-10 重量%，并且以元素计，所述第四金属元素的含量为约 0.005-0.1 重量%。

更进一步优选地，以所述活性组分涂层的总重量为基准，所述基质的含量为约 55-85 重量%，以氧化物计，所述第一金属元素的含量为约 5-25 重量%，所述第二金属元素的含量为约 5-15 重量%，所述第三金属元素的含量为约 2-8 重量%，并且以元素计，所述第四金属元素的含量为约 0.01-0.08 重量%。

最优选地，以所述活性组分涂层的总重量为基准，所述基质的含量为约 66-85 重量%，以氧化物计，所述第一金属元素的含量为约 6-16 重量%，所述第二金属元素的含量为约 5-12 重量%，所述第三金属元素的含量为约 3-8 重量%，并且以元素计，所述第四金属元素的含量为约 0.05-0.07 重量%。

优选地，以氧化物计的基质、以氧化物计的第一金属元素、以氧化物计的第二金属元素、以氧化物计的第三金属元素以及以元素计的第四金属元素的用量质量比为 10-90: 0.5-50: 0.5-20: 0.5-20: 0.001-0.15; 优选为 50-90: 3-30: 1-20: 1-10: 0.005-0.1; 更优选为 55-85: 5-25: 5-15: 2-8: 0.01-0.08; 进一步优选为 66-85: 6-16: 5-12: 3-8: 0.05-0.07。

本发明中，规整结构催化剂中各组分含量均采用 X 射线荧光光谱分析方法（石油化工分析方法（RIPP 实验方法），杨翠定等编，科学出版社 1990 年出版）测得。该文献的公开内容经此引用全文并入本文。

本发明所述第一金属元素包含 Fe 和 Co，本发明并不排除所述第一金属元素中还含有第 VIII 族非贵金属元素中除了 Fe 和 Co 之外的元素，例如 Ni。

本发明中，第一金属元素中只要含有 Fe 和 Co 即可提高催化剂对 NH_3 等还原态氮化物的催化转化活性。为了更进一步发挥 Fe 和 Co 的协同作用，优选地，以氧化物计，Fe 与 Co 的重量比为约 1: (0.1-10)，进一步优选为约 1: (0.3-3)，更进一步优选为约 1: (0.5-2)，最优选为约 1: (0.6-1)。

在本发明中，无特殊说明情况下，Fe 以氧化物计是指 Fe 以 Fe_2O_3 计，Co 以氧化物计是指 Co 以 Co_2O_3 计。

根据本发明的一种优选实施方式，所述催化剂中的 Fe 至少部分以碳化铁的形式存在。优选地，所述碳化铁为 Fe_3C 和/或 Fe_7C_3 。本发明对碳化铁的存在量没有特别的限定，只要出现碳化铁即能有效提高所述规整结构催化剂的性能。

根据本发明的一种优选实施方式,所述催化剂中的 Co 至少部分以单质钴的形式存在。本发明对单质钴的存在的量没有特别的限定,只要出现单质钴即能有效提高所述规整结构催化剂的性能。

需要说明的是,现有技术提供的催化剂中金属元素多以氧化态形式存在。本发明所述催化剂在制备过程中,优选采用在含碳气氛下进行焙烧的方式,使得部分 FeO 转化为碳化铁,和/或部分 CoO 转化为单质钴。本发明的发明人发现,碳化铁和/或单质钴的存在可以使催化剂更好的促进还原态含氮化合物的分解,减少氮氧化物的生成,并且能够一定程度上促使氮氧化物被还原。

10 根据本发明提供的规整结构催化剂,优选地,所述催化剂的 XRD 图谱中,在 2θ 为 42.6° 、 44.2° 和 44.9° 处有衍射峰。

具体地, 2θ 为 42.6° 和 44.9° 处为碳化铁的衍射峰; 2θ 为 44.2° 处为单质钴的衍射峰。

根据本发明的一种优选实施方式,本发明提供的催化剂的 XRD 图
15 谱中, 2θ 为 44.9° 处的衍射峰强于 2θ 为 42.6° 处的衍射峰。

本发明中,规整结构催化剂采用 X 射线衍射仪(Siemens 公司 D5005 型)获得 XRD 谱图,进行结构测定,具体条件包括: Cu 靶, $K\alpha$ 辐射,固体探测器,管电压 40kV,管电流 40mA。

本发明中,第 IA 族金属元素包括但不限于 Na 和/或 K; 第 IIA 族
20 金属元素包括但不限于 Mg、Ca、Sr 和 Ba 中的至少一种。本发明中,所述第 IB-VIIB 族非贵金属元素是指元素周期表中从第 IB 族至第 VIIB 族的非贵金属,包括第 IB 族非贵金属、第 IIB 族金属、第 IIIB 族金属、第 IVB 族金属、第 VB 族金属、第 VIB 族金属和第 VIIB 族金属。具体的,所述第 IB-VIIB 族非贵金属元素包括但不限于 Cu、Zn、Cd、Sc、
25 Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re 和稀土元素中的至少一种;所述稀土元素包括但不限于 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm 和 Eu 中的至少一种;所述贵金属元素包括 Au、Ag、Pt、Os、Ir、Ru、Rh 和 Pd 中的至少一种。

根据本发明提供的规整结构催化剂,优选所述第二金属元素选自
30 Na、K、Mg 和 Ca 中的至少一种,进一步优选为 K 和/或 Mg,最优选为 Mg。

根据本发明提供的规整结构催化剂,优选所述第三金属元素选自

Cu、Zn、Ti、Zr、V、Cr、Mo、W、Mn 和稀土元素中的至少一种，优选为 Zr、V、W、Mn、Ce 和 La 中的至少一种，最优选为 Mn。

根据本发明提供的规整结构催化剂，优选所述第四金属元素选自 Pt、Ir、Pd、Ru 和 Rh 中的至少一种，最优选为 Ru。

5 根据本发明的一种最优选的实施方式，将 Fe、Co、Mg、Mn 和 Ru 作为活性组分配合使用，可大幅度提高规整结构催化剂对 NH_3 等还原态氮化物的催化转化活性，且使得规整结构催化剂具有更加优异的水热稳定性能。

10 优选地，以氧化物计的 Fe、以氧化物计的 Co、以氧化物计的 Mg，以氧化物计的 Mn，以及以元素计的 Ru 的用量质量比为 0.05-45:0.05-45:0.5-20:0.5-20:0.001-0.15；优选为 1-20:1-20:1-20:1-10:0.005-0.1；更优选为 1.5-15:1.5-15:5-15:2-8:0.01-0.08；进一步优选为 2-10:2-10:5-12:3-8:0.05-0.07。

15 根据本发明的一种最优选实施方式，该催化剂包括：规整结构载体和分布在规整结构载体内表面和/或外表面的活性组分涂层，其中，以所述催化剂的总重量为基准，所述活性组分涂层的含量为约 2-30 重量%；所述活性组分涂层含有 Fe、Co、Mg、Mn、Ru 和氧化铝；以氧化物计，Fe 与 Co 的重量比为约 1:(0.5-2)；以所述活性组分涂层的总重量为基准，氧化铝的含量为约 66-85 重量%；以氧化物计，Fe 和 Co 20 的总含量为约 6-16 重量%，Mg 的含量为约 5-12 重量%，Mn 的含量为约 3-8 重量%，并且以元素计的 Ru 的含量为约 0.05-0.07 重量%。

25 根据本发明提供的规整结构催化剂，优选地，所述基质选自氧化铝、氧化硅-氧化铝、沸石、尖晶石、高岭土、硅藻土、珍珠岩和钙钛矿中的至少一种，优选选自氧化铝、尖晶石和钙钛矿中的至少一种，进一步优选为氧化铝。

30 根据本发明的规整结构催化剂，其中规整结构载体可以用于固定床反应器中提供的催化剂床层。该规整结构载体可以为整块的载体块，内部成型有中空孔道结构，孔道的内壁上可以分布催化剂涂层，孔道空间可以用作流体的流动空间。优选情况下，所述规整结构载体选自具有两端开口的平行孔道结构的整体式载体。所述规整结构载体可以是截面具有蜂窝状开孔的蜂窝式规整载体（简称蜂窝载体）。

根据本发明的规整结构催化剂，优选情况下，所述规整结构载体

的截面的孔密度为约 20-900 孔/平方英寸，例如为约 20-300 孔/平方英寸；所述规整结构载体的截面的开孔率为约 20-80%，优选为约 50-80%。所述孔可以为规则形状，也可以为不规则形状。各个孔的形状可以相同，也可以不同，各自独立的可以为正方形、正三角形、正六边形、
5 圆形和波纹形中的一种。

根据本发明的规整结构催化剂，优选情况下，所述规整结构载体可以选自堇青石蜂窝载体、莫来石蜂窝载体、金刚石蜂窝载体、刚玉蜂窝载体、锆刚玉蜂窝载体、石英蜂窝载体、霞石蜂窝载体、长石蜂窝载体、氧化铝蜂窝载体和金属合金蜂窝载体中的至少一种。

10 本发明的第二方面提供一种制备用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂的方法，该方法包括：

方案一：

(1) 将基质源、第一金属元素前驱体、第二金属元素前驱体、第三金属元素前驱体、第四金属元素前驱体和水混合打浆，得到活性组分
15 分涂层浆液；和

(2) 用所述活性组分涂层浆液涂覆规整结构载体，并进行干燥和第一焙烧，以得到分布在规整结构载体内表面和/或外表面的活性组分涂层；

或者

20 方案二：

a) 将基质源、第一金属元素前驱体、第二金属元素前驱体、第三金属元素前驱体和水混合打浆，得到第一浆液；

b) 用所述第一浆液涂覆规整结构载体，并进行干燥和第二焙烧，以在所述规整结构载体内表面和/或外表面形成含有部分活性金属组分的
25 涂层，得到半成品催化剂；和

c) 用含有第四金属元素前驱体的溶液涂覆步骤 b) 得到的所述半成品催化剂，然后进行并干燥和/或第三焙烧，以得到分布在规整结构载体内表面和/或外表面的活性组分涂层；并且

其中，第一金属元素选自第 VIII 族非贵金属元素，所述第一金属
30 元素包括 Fe 和 Co，第二金属元素选自第 IA 和/或 IIA 族金属元素中的至少一种，第三金属元素选自第 IB-VIIB 族非贵金属元素中的至少一种，并且第四金属元素选自贵金属元素中的至少一种；

其中,第一金属元素前驱体中,Fe的前驱体和Co的前驱体的用量使得,制得的催化剂中,以氧化物计,Fe与Co的重量比为约1:(0.05-20)。

本发明提供的方法中,可以将第一金属元素的前驱体、第二金属元素的前驱体、第三金属元素的前驱体和第四金属元素的前驱体配制成浆液涂覆规整结构载体,也可以是将第一金属元素的前驱体、第二金属元素的前驱体和第三金属元素的前驱体配制成浆液涂覆规整结构载体,然后采用第四金属元素的前驱体再次涂覆。采用上述两种方案均能够实现本发明的目的。为了更进一步提高制得的规整结构催化剂的性能,优选采用方案二。本发明的方案二制得的催化剂,第四金属元素(贵金属)分散性更好,跟有利于提高贵金属的有效利用率。

本发明中,具体地,方案一中所述基质源为在步骤(2)的所述第一焙烧的条件下能够转变为基质的物质;方案二中所述基质源为在步骤b)所述第二焙烧和/或步骤c)所述第三焙烧的条件下能够转变为基质的物质,本发明对此没有特别的限定。所述基质的种类如上所述,在此不再赘述。当所述基质为优选的氧化铝时,所述基质源可以为氧化铝的前驱体。例如所述基质源选自三水铝石、湃铝石、诺水铝石、硬水铝石、薄水铝石和拟薄水铝石中的至少一种,最优选为拟薄水铝石。

根据本发明提供的方法,优选地,在打浆之前,对基质源进行酸化胶溶处理。所述酸化胶溶处理可以按照本领域常规技术手段进行。进一步优选地,所述酸化胶溶处理使用的酸为盐酸。

本发明对所述酸化胶溶处理的条件的选择范围较宽。优选地,所述酸化胶溶处理的条件包括:酸铝比为约0.12-0.22:1,时间为约10-40min。

在本发明中,无特殊说明情况下,所述酸铝比是指以约36重量%的浓盐酸计的盐酸与以干基计的氧化铝的前驱体的质量比。

根据本发明,所述第一金属元素前驱体、第二金属元素前驱体、第三金属元素前驱体和第四金属元素前驱体分别选自第一金属元素、第二金属元素、第三金属元素和第四金属元素的水溶性盐,如硝酸盐、氯化物、氯酸盐或硫酸盐等,本发明对此没有特别的限定。

根据本发明提供的方法,所述规整结构载体和第一金属元素、第二金属元素、第三金属元素和第四金属元素的选择如上所述,在此不

再赘述。

在本发明中，方案一中所述的活性组分涂层浆液、方案二中所述的第一浆液的固含量可以各自独立地为约 8-30 重量%。

本发明中，方案二中，以第四金属元素计的所述的含有第四金属元素前驱体的溶液的质量浓度为约 0.03-3%。

根据本发明提供的方法，方案一中，对所述将基质源、第一金属元素前驱体、第二金属元素前驱体、第三金属元素前驱体、第四金属元素前驱体和水混合打浆的方法没有特别的限定，对基质源、第一金属元素前驱体、第二金属元素前驱体、第三金属元素前驱体和第四金属元素前驱体的加入顺序同样没有限定，只要将基质源、第一金属元素前驱体、第二金属元素前驱体、第三金属元素前驱体和第四金属元素前驱体以及水接触即可。优选地，先将第一金属元素前驱体、第三金属元素前驱体和第四金属元素前驱体溶于水，然后加入基质源（优选为经酸化的基质源），得到第一溶液；将第二金属元素前驱体与水混合，得到第二溶液；最后将第一溶液、第二溶液混合，然后打浆得到浆液。

根据本发明提供的方法，方案二中，对所述将基质源、第一金属元素前驱体、第二金属元素前驱体、第三金属元素前驱体和水混合打浆的方法没有特别的限定，对基质源、第一金属元素前驱体、第二金属元素前驱体和第三金属元素前驱体的加入顺序同样没有限定，只要将基质源、第一金属元素前驱体、第二金属元素前驱体和第三金属元素前驱体以及水接触即可。优选地，先将第一金属元素前驱体和第三金属元素前驱体溶于水，然后加入基质源（优选为经酸化的基质源），得到第一溶液；将第二金属元素前驱体与水混合，得到第二溶液；最后将第一溶液、第二溶液混合，然后打浆得到浆液。

在本发明中，方案一中所述第一焙烧和方案二中所述第二焙烧采用本领域常规技术手段即能有效提高规整结构催化剂对 NH_3 等还原态氮化物的催化转化活性，但为了更进一步提高规整结构催化剂对 NH_3 等还原态氮化物的催化转化活性和水热稳定性，优选所述第一焙烧、第二焙烧在含碳气氛下进行。本发明的发明人在研究过程中意外的发现，将所述第一焙烧、第二焙烧在含碳气氛下进行，可以使得规整结构催化剂对 NH_3 等还原态氮化物的催化转化活性和水热稳定性均明显

提高。本发明优选采用方案二进行，其中使得第二焙烧在含碳气氛下进行，得到半成品催化剂，这更有利于后续第四金属元素（贵金属元素）的分散。活性的提高与活性组分由氧化物转化为碳化物以及还原态有关，而水热稳定性的改善可能与高温处理进一步促进了催化剂中各活性组分的粘结、融合和交联有关。从 XRD 对比谱图中可以看到，处理后出现了明显的碳化铁峰型以及单质钴的峰型。具体的，如图 1 所示，未经过含碳气氛处理的规整结构催化剂 S-5 的 XRD 谱图中在 43.0° 左右处有 MgO 的衍射峰，在 45.0° 左右处有 Al_2O_3 、 Co_2AlO_4 以及 MgAl_2O_4 的衍射峰，而经过含碳气氛处理的规整结构催化剂 S-1 的 XRD 谱图中，不仅在 43.0° 左右有 MgO 的衍射峰，在 45.0° 左右有 Al_2O_3 、 Co_2AlO_4 以及 MgAl_2O_4 的衍射峰，且 43.0° 左右处和 45.0° 左右处的衍射峰明显变强，且向左偏移。这归结于经过含碳气氛处理的规整结构催化剂 S-1，在 2θ 为 42.6° 、 44.9° 处出现衍射峰， 2θ 为 42.6° 、 44.9° 处的衍射峰为 FeC（ Fe_3C 和 Fe_7C_3 ）的衍射峰。另外，规整结构催化剂 S-1 在 44.2° 处出现衍射峰， 2θ 为 44.2° 处的衍射峰为单质钴的衍射峰。

需要说明的是，图 1 仅列出 41° - 50° 范围内的 XRD 谱图，主要用于说明规整结构催化剂中 Fe 和 Co 的存在形式。在 41° - 50° 范围外，还存在其他的衍射峰，例如，FeO（ 2θ 为 37° 、 65° 和 59° 处）和 CoO（ 2θ 为 37° 、 65° 和 31° 处）的衍射峰，本发明对此不做进一步解释。

根据本发明的一种优选实施方式，第一焙烧、第二焙烧的条件各自独立地包括：在含碳气氛下进行，温度为约 400 - 1000°C ，优选为约 450 - 650°C ，并且时间为约 0.1 - 10h ，优选为约 1 - 3h 。

本发明对所述第一焙烧和第二焙烧的压力没有特别的限定，可以在常压下进行。例如可以各自独立地在约 0.01 - 1MPa 下进行（绝压）。

在本发明中，所述含碳气氛由含有含碳元素的气体的气体提供。所述含碳元素的气体优选选自具有还原性的含碳元素的气体，进一步优选 CO、甲烷和乙烷中的至少一种，最优选为 CO。

根据本发明，所述含有含碳元素的气体的气体中还可以含有部分惰性气体。所述惰性气体可以为本领域常规使用的各种惰性气体。优选所述惰性气体选自氮气、氩气和氦气中的至少一种，进一步优选为氮气。

根据本发明的一种优选实施方式，所述含碳气氛由含有 CO 和氮气

的混合气体提供，且含碳气氛中 CO 的体积浓度优选为约 1-20%，进一步优选为约 4-10%。采用本发明的优选实施方式，不但可以更好的满足处理要求，还能够保证操作人员的安全。

本发明中，所述第一焙烧和第二焙烧可以各自独立地在焙烧炉中进行，所述焙烧炉可以是催化裂化催化剂和助剂生产中所使用的回转式焙烧炉。含碳元素的气体在焙烧炉中与焙烧炉中的固体物料逆流接触。

在本发明中，所述“第一”、“第二”和“第三”对所述焙烧不起到任何限定，仅用于区分不同方案不同步骤中的焙烧。

10 本发明方案二步骤 c) 中可以仅对涂覆所得物质进行干燥，也可以仅对涂覆所得物质进行第三焙烧，还可以对涂覆所得物质进行干燥后进行第三焙烧，本发明对此没有特别的限定。优选对涂覆所得物质进行干燥后进行第三焙烧。本发明对所述第三焙烧的条件没有特别的限定，可以按照本领域常规技术手段进行。例如，所述第三焙烧可以在
15 空气或惰性气氛（例如氮气）中进行。本发明对第三焙烧的条件没有特别的限制，所述第三焙烧的条件可以包括：温度为约 300-550℃，时间为约 1-10h。

本发明对方案一步骤（2）、方案二步骤 b) 和步骤 c) 所述干燥的条件没有特别的限定，可以按照本领域常规技术手段进行。例如，方
20 案一步骤（2）、方案二步骤 b) 和步骤 c) 所述干燥的条件可以各自独立地包括：温度为约 60-150℃，时间为约 2-10h。

根据本发明所述的方法，优选地，所述涂覆使得制得的催化剂中，以催化剂的总量为基准，所述活性组分涂层的含量为约 10-50 重量%，优选为约 15-40 重量%，进一步优选为约 20-35 重量%，最优选为约 20-30
25 重量%。在此基础上，本领域技术人员可以通过控制涂覆过程中的参数来调节活性组分涂层的含量，例如可以通过涂覆过程中涂覆用浆液、规整结构载体的用量。

本发明提供的方法中所述的涂覆可以为采用各种涂覆方法将浆液涂覆在规整结构载体的内表面和/或外表面上；所述涂覆的方法可以是
30 水涂法、浸渍法或喷淋法。本发明对涂覆次数没有特别的限制，可以重复进行。可以根据催化剂中活性组分涂层的含量来选择涂覆次数。涂覆的具体操作可以参照 CN1199733C 中所述的方法进行。在优选情

况下，所述涂覆采用水涂法，涂覆过程中载体一端浸渍在浆液中，另一端施加真空，使浆液连续通过载体的孔道。所述通过载体孔道的浆液体积可以为载体体积的约 2-20 倍，施加的真空压力可以为约 -0.1MPa（兆帕）至约 -0.01MPa（兆帕），涂覆温度可以为约 10-70℃，涂覆时间可以为约 0.1-300 秒。将涂覆浆液的规整结构载体进行干燥，即可得到分布在规整结构载体内表面和/或外表面的涂层。

本发明对所述基质源、第一金属元素前驱体、第二金属元素前驱体、第三金属元素前驱体和第四金属元素前驱体的用量的选择范围较宽。优选地，所述基质源、第一金属元素前驱体、第二金属元素前驱体、第三金属元素前驱体和第四金属元素前驱体的用量使得，制得的催化剂中，以所述活性组分涂层的总重量为基准，所述基质的含量为约 10-90 重量%，以氧化物计，所述第一金属元素的含量为约 0.5-50 重量%，所述第二金属元素的含量为约 0.5-20 重量%，所述第三金属元素的含量为约 0.5-20 重量%，并且以元素计，所述第四金属元素的含量为约 0.001-0.15 重量%；优选地，以所述活性组分涂层的总重量为基准，所述基质的含量为约 50-90 重量%，以氧化物计，所述第一金属元素的含量为约 3-30 重量%，所述第二金属元素的含量为约 1-20 重量%，所述第三金属元素的含量为约 1-10 重量%，并且以元素计，所述第四金属元素的含量为约 0.005-0.1 重量%；进一步优选地，以所述活性组分涂层的总重量为基准，所述基质的含量为约 55-85 重量%，以氧化物计，所述第一金属元素的含量为约 5-25 重量%，所述第二金属元素的含量为约 5-15 重量%，所述第三金属元素的含量为约 2-8 重量%，并且以元素计，所述第四金属元素的含量为约 0.01-0.08 重量%；最优地，以所述活性组分涂层的总重量为基准，所述基质的含量为约 66-85 重量%，以氧化物计，所述第一金属元素的含量为约 6-16 重量%，所述第二金属元素的含量为约 5-12 重量%，所述第三金属元素的含量为约 3-8 重量%，并且以元素计，所述第四金属元素的含量为约 0.05-0.07 重量%。

根据本发明提供的方法，优选地，以氧化物计的基质源、以第 VIII 族非贵金属元素氧化物计的第一金属元素前驱体、以第 IA 和/或 IIA 族金属元素氧化物计的第二金属元素前驱体、以第 IB-VIIB 族非贵金属元素氧化物计的第三金属元素前驱体以及以贵金属元素计的第四金属元素前驱体的用量质量比为约 10-90: 0.5-50: 0.5-20: 0.5-20: 0.001-0.15；

进一步地，可以为约 50-90: 3-30: 1-20: 1-10: 0.005-0.1；更进一步地，可以为约 55-85: 5-25: 5-15: 2-8: 0.01-0.08，还可以为约 66-85: 6-16: 5-12: 3-8: 0.05-0.07。

根据本发明的一种优选实施方式，第一金属元素前驱体中，Fe 的前驱体和 Co 的前驱体的用量使得，制得的催化剂中，以氧化物计，Fe 与 Co 的重量比优选为约 1: (0.1-10)，进一步优选为约 1: (0.3-3)，更进一步优选为约 1: (0.5-2)，最优选为约 1: (0.6-1)。

本发明第三方面提供了上述方法制得的用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂。该催化剂包括：规整结构载体和分布在规整结构载体内表面和/或外表面的活性组分涂层，其中，以所述催化剂的总重量为基准，所述活性组分涂层的含量为约 10-50 重量%；所述活性组分涂层含有活性金属组分和基质；所述活性金属组分包括第一金属元素、第二金属元素、第三金属元素和第四金属元素；所述第一金属元素选自第 VIII 族非贵金属元素；所述第一金属元素包括 Fe 和 Co；以氧化物计，Fe 与 Co 的重量比为约 1: (0.05-20)；所述第二金属元素选自第 IA 和/或 IIA 族金属元素中的至少一种；所述第三金属元素选自第 IB-VIIB 族非贵金属元素中的至少一种；并且所述第四金属元素选自贵金属元素中的至少一种。本发明上述方法所制得的规整结构催化剂与本发明所要求保护的规整结构催化剂具有相同的技术特征，具体内容参照本发明前面关于规整结构催化剂的说明。

本发明提供的用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂适合多种工况条件，对还原态氮化物的催化转化活性高，水热稳定性好，制备方法简单，并且用于催化裂化过程中，能够有效地降低不完全再生烟气中 NO_x 排放。因此，本发明第四方面提供上述的用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂在催化裂化的不完全再生烟气处理中的应用。

本发明第五方面提供一种不完全再生烟气的处理方法，该方法包括：将不完全再生烟气与催化剂接触，所述催化剂为本发明提供的用于降低不完全再生烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂。

本发明对所述不完全再生烟气的组成没有特别的限定。不完全再生烟气可以为不完全再生催化裂化装置得到的不完全再生烟气。优选地，所述不完全再生烟气中，O₂ 的体积含量不大于约 0.1%，CO 的体

积含量不小于约 4%， NH_3 的含量不小于约 200ppm， NO_x 的含量不大于约 10ppm。不完全再生过程中，再生器出口的再生烟气中过剩氧含量低，CO 浓度高，并且 NO_x 浓度很低，而还原态氮化物如 NH_3 、HCN 等浓度较高。这些还原态氮化物随着再生烟气向下游流动，在用于回收能量的 CO 焚烧炉中，若被充分氧化，则生成 NO_x 。基于此，优选地，不完全再生烟气与催化剂的接触在 CO 焚烧炉和/或 CO 焚烧炉前设置的烟气通道中进行，即在还原态氮化物被氧化之前，将其除去。在 CO 焚烧炉中，通常会进行补风，不使用催化剂情况下，还原态氮化物容易被氧化进而生成 NO_x 。为了防止还原态氮化物被氧化，优选地，当所述接触在 CO 焚烧炉中进行时，优选所述接触在 CO 焚烧炉的前部。最优选地，不完全再生烟气与催化剂的接触在 CO 焚烧炉前设置的烟气通道中进行，即将催化剂放置于 CO 焚烧炉前设置的烟气通道中。不完全再生烟气在烟气通道中处于贫氧状态，在烟气通道中将不完全再生烟气和催化剂接触更有利于对 NH_3 等还原态氮化物的催化转化。

15 现有技术中提供的用于不完全再生烟气的催化剂是以催化助剂微球的形式存在于再生器流化床床层中，使得不完全再生烟气与催化剂充分接触来实现 NO_x 减排的效果。

在本发明中，无特殊说明情况下，所述 ppm 指的是体积浓度。

本发明对所述 CO 焚烧炉没有特别的限定，可以使用本领域常规使用的各种 CO 焚烧炉，例如立式 CO 焚烧炉或卧式 CO 焚烧炉。

根据本发明，优选地，所述接触的条件包括：温度为约 600-1000℃，以表压计，反应压力为约 0-0.5MPa，并且烟气质量空速为约 100-1500 h^{-1} ；进一步优选地，所述接触的条件包括：温度为约 650-850℃，反应压力为约 0.1-0.3MPa，烟气质量空速为约 500-1200 h^{-1} 。在无特殊限定情况下，本发明中所述烟气质量空速是相对于规整结构催化剂的活性组分涂层计，即单位时间内通过单位质量的活性组分涂层的烟气的质量。

优选情况下，所述规整结构催化剂以催化剂床层的形式存在。本发明提供的不完全再生烟气的处理方法中，规整结构催化剂可以作为固定的催化剂床层设置在 CO 焚烧炉和/或 CO 焚烧炉前设置的烟气通道中，其中流动的不完全再生烟气可以流动通过规整结构催化剂床层，即可以流动通过规整结构载体内的孔道，与孔道壁上分布的活性组分

涂层发生反应。

根据本发明提供的方法，还可以包括能量回收过程。所述能量回收过程可以按照本领域常规技术手段进行。具体地，进行不完全再生的催化裂化装置得到的不完全再生烟气经过旋风分离器（优选依次经过二级旋风分离器和三级旋风分离器）分离出其携带的部分催化剂细粉，然后送入烟气轮机，烟气轮机与主风机相连，烟气轮机膨胀做功驱动主风机回收不完全再生烟气中的压力能及热能，通过烟气轮机能量回收后的不完全再生烟气送入 CO 焚烧炉。

10 实施例

以下通过具体实施例详细说明本发明的实施过程和所产生的有益效果，旨在帮助阅读者更清楚地了解本发明的精神实质所在，但不能对本发明的实施范围构成任何限定。

以下实施例中用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂中组分含量均采用 X 射线荧光光谱(XRF)法测定，具体参见石油化工分析方法 (RIPP 实验方法)，杨翠定等编，科学出版社 1990 年出版。

实施例中用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂采用 X 射线衍射仪 (Siemens 公司 D5005 型) 进行结构测定，获得 XRD 谱图。具体地：取规整结构催化剂外表面活性组分涂层 1g，进行研磨作为样品，采用 X 射线衍射仪获得 XRD 谱图，其中测定条件包括：Cu 靶，K α 辐射，固体探测器，管电压 40kV，管电流 40mA。

实施例和对比例中所用原料：硝酸钴 [Co(NO₃)₂·6H₂O] 为分析纯，硝酸铁 [Fe(NO₃)₃·9H₂O] 为分析纯，高锰酸钾 [KMnO₄] 为分析纯，氧化镁 [MgO] 为分析纯，均由国药集团化学试剂有限公司生产；氯化钌 (RuCl₃) 为分析纯，Ru 含量 $\geq 37\%$ ，有研亿金新材料股份有限公司生产；拟薄水铝石为工业级产品，氧化铝含量 64 重量%，孔体积为 0.31 毫升/克，山东铝业公司生产；盐酸，浓度为 36.5 重量%，分析纯，北京化工厂生产；一氧化碳，浓度为 10 体积%，氮气做平衡气，北京氮普北分气体工业有限公司生产。

以下实施例和对比例中所述涂覆的方法为水涂法，具体工艺方法包括：每次涂覆过程中，将规整结构载体（或半成品催化剂）一端浸渍在活性组分涂层浆液（或第一浆液、含有第四金属元素前驱体的溶

液)中,另一端施加真空,使浆液连续通过载体的孔道;施加的真空压力为-0.03MPa(兆帕),涂覆的温度35℃。

实施例1

(1)将262g拟薄水铝石加入到1.42kg去离子水中打浆分散,然后加入23.8mL盐酸酸化15min,得到铝石胶体,将以金属氧化物计的硝酸铁(以 Fe_2O_3 计)6g、硝酸钴(以 Co_2O_3 计)6g、 KMnO_4 (以 MnO 计)10g、以金属元素计的质量含量为12.5g/L的 RuCl_3 溶液9.6mL加入350mL水中搅拌至充分溶解,将铝石胶体加入其中,搅拌15min,得到第一溶液;将10g MgO 加入到30g水中,搅拌10min后加入至第一溶液中,搅拌20min后,得到活性组分涂层浆液;

(2)采用步骤(1)得到的活性组分涂层浆液涂覆堇青石蜂窝载体(载体孔密度为400孔/平方英寸,截面的开孔率为70%,孔的形状为正方形),经干燥(100℃,4h),然后转移至管式炉中,以100mL/min的流量通入CO浓度为10体积%的 CO/N_2 混合气体,在600℃下处理1.5h以得到分布在规整结构载体内表面和/或外表面的活性组分涂层,得到规整结构催化剂S-1,其中,以规整结构催化剂的总重量为基准,活性组分涂层的含量为25重量%。

规整结构催化剂S-1活性组分涂层中各组分含量测定结果列于表1。

对规整结构催化剂S-1进行XRD分析,XRD谱图如图1所示。从图1可看出,未经过含碳气氛处理的规整结构催化剂S-5的XRD谱图中在 43.0° 左右处有 MgO 的衍射峰,在 45.0° 左右处有 Al_2O_3 、 Co_2AlO_4 以及 MgAl_2O_4 的衍射峰,而经过含碳气氛处理的规整结构催化剂S-1的XRD谱图中,不仅在 43.0° 左右有 MgO 的衍射峰,在 45.0° 左右有 Al_2O_3 、 Co_2AlO_4 以及 MgAl_2O_4 的衍射峰,且 43.0° 左右处和 45.0° 左右处的衍射峰明显变强,且向左偏移。这归结于经过含碳气氛处理的规整结构催化剂S-1,在 2θ 为 42.6° 、 44.9° 处出现衍射峰。 2θ 为 42.6° 、 44.9° 处的衍射峰为 FeC (Fe_3C 和 Fe_7C_3)的衍射峰。另外,规整结构催化剂S-1在 44.2° 处出现衍射峰。 2θ 为 44.2° 处的衍射峰为单质钴的衍射峰。

需要说明的是,图1仅列出 41° - 50° 范围内的XRD谱图,主要用于说明规整结构催化剂中Fe和Co的存在形式。在 41° - 50° 范围外,还存在其他的衍射峰,例如, FeO (2θ 为 37° 、 65° 和 59° 处)和

CoO (2θ 为 37° 、 65° 和 31° 处) 的衍射峰, 41° - 50° 范围外的衍射峰与 FeC 和单质 Co 的衍射峰无关, 本发明对此不做进一步谱图解析。

实施例 2

(1) 将 253g 拟薄水铝石加入到 1.37 kg 去离子水中打浆分散, 然后加入 22.9mL 盐酸酸化 15min, 得到铝石胶体, 将以金属氧化物计的硝酸铁 (以 Fe_2O_3 计) 10g、硝酸钴 (以 Co_2O_3 计) 6g、 KMnO_4 (以 MnO 计) 6g、以金属元素计的质量含量为 12.5g/L 的 RuCl_3 溶液 8.8mL 加入 350mL 水中搅拌至充分溶解, 将铝石胶体加入其中, 搅拌 15min, 得到第一溶液; 将 16g MgO 加入到 48g 水中, 搅拌 10min 后加入至第一溶液中, 搅拌 20min 后, 得到活性组分涂层浆液;

(2) 采用步骤 (1) 得到的活性组分涂层浆液涂覆堇青石蜂窝载体 (载体孔密度为 400 孔/平方英寸, 截面的开孔率为 70%, 孔的形状为正方形), 经干燥 (100°C , 4h), 然后转移至管式炉中, 以 100mL/min 的流量通入 CO 浓度为 10 体积% 的 CO/N_2 混合气体, 在 500°C 下处理 3h 以得到分布在规整结构载体内表面和/或外表面的活性组分涂层, 得到规整结构催化剂 S-2, 其中, 以规整结构催化剂的总重量为基准, 活性组分涂层的含量为 30 重量%。

规整结构催化剂 S-2 活性组分涂层中各组分含量测定结果列于表 1。

对规整结构催化剂 S-2 的 XRD 分析与实施例 1 相似。经过含碳气氛处理的规整结构催化剂 S-2 的 XRD 谱图中, 不仅在 43.0° 左右有 MgO 的衍射峰, 在 45.0° 左右有 Al_2O_3 、 Co_2AlO_4 以及 MgAl_2O_4 的衍射峰, 且 43.0° 左右处和 45.0° 左右处的衍射峰明显变强, 且向左偏移。这归结于经过含碳气氛处理的规整结构催化剂 S-2, 在 2θ 为 42.6° 、 44.9° 处出现衍射峰。 2θ 为 42.6° 、 44.9° 处的衍射峰为 FeC (Fe_3C 和 Fe_7C_3) 的衍射峰。另外, 规整结构催化剂 S-2 在 44.2° 处出现衍射峰。 2θ 为 44.2° 处的衍射峰为单质钴的衍射峰。

实施例 3

(1) 将 209g 拟薄水铝石加入到 1.13kg 去离子水中打浆分散, 然后加入 19.0mL 盐酸酸化 15min, 得到铝石胶体, 将以金属氧化物计的硝酸铁 (以 Fe_2O_3 计) 20g、硝酸钴 (以 Co_2O_3 计) 12g、 KMnO_4 (以 MnO 计) 10g、以金属元素计的质量含量为 12.5g/L 的 RuCl_3 溶液 10.4mL 加入 350mL 水中搅拌至充分溶解, 将铝石胶体加入其中, 搅拌 15min,

得到第一溶液；将 24g MgO 加入到 72g 水中，搅拌 10min 后加入至第一溶液中，搅拌 20min 后，得到活性组分涂层浆液；

(2) 采用步骤 (1) 得到的活性组分涂层浆液涂覆堇青石蜂窝载体 (载体孔密度为 400 孔/平方英寸，截面的开孔率为 70%，孔的形状为正方形)，经干燥 (100℃, 4h)，然后转移至管式炉中，以 100mL/min 的流量通入 CO 浓度为 10 体积%的 CO/N₂ 混合气体，在 650℃ 下处理 1h 以得到分布在规整结构载体内表面和/或外表面的活性组分涂层，得到规整结构催化剂 S-3，其中，以规整结构催化剂的总重量为基准，活性组分涂层的含量为 20 重量%。

10 规整结构催化剂 S-3 活性组分涂层中各组分含量测定结果列于表 1。

对规整结构催化剂 S-3 的 XRD 分析结果与实施例 1 相似。经过含碳气氛处理的规整结构催化剂 S-3 的 XRD 谱图中，不仅在 43.0° 左右有 MgO 的衍射峰，在 45.0° 左右有 Al₂O₃、Co₂AlO₄ 以及 MgAl₂O₄ 的衍射峰，且 43.0° 左右处和 45.0° 左右处的衍射峰明显变强，且向左
15 偏移。这归结于经过含碳气氛处理的规整结构催化剂 S-3，在 2θ 为 42.6°、44.9° 处出现衍射峰。2θ 为 42.6°、44.9° 处的衍射峰为 FeC (Fe₃C 和 Fe₇C₃) 的衍射峰。另外，规整结构催化剂 S-3 在 44.2° 处出现衍射峰。2θ 为 44.2° 处的衍射峰为单质钴的衍射峰。

实施例 4

20 a) 将 262g 拟薄水铝石加入到 1.42 kg 去离子水中打浆分散，然后加入 23.8mL 盐酸酸化 15min，得到铝石胶体，将以金属氧化物计的确酸铁 (以 Fe₂O₃ 计) 6g、硝酸钴 (以 Co₂O₃ 计) 6g、KMnO₄ (以 MnO 计) 10g 加入 350mL 水中搅拌至充分溶解，将铝石胶体加入其中，搅拌 15min，得到第一溶液；将 10gMgO 加入到 30g 水中，搅拌 10min
25 后加入至第一溶液中，搅拌 20min 后，得到第一浆液；

b) 采用步骤 a) 得到的第一浆液涂覆堇青石蜂窝载体 (载体孔密度为 400 孔/平方英寸，截面的开孔率为 70%，孔的形状为正方形)，以得到分布在规整结构载体内表面和/或外表面的含有部分活性金属组分的涂层，经干燥 (100℃, 4h)，然后转移至管式炉中，以 100mL/min
30 的流量通入 CO 浓度为 10 体积%的 CO/N₂ 混合气体，在 600℃ 下处理 1.5h，得到半成品催化剂；

c) 用 30mL 的 RuCl₃ 溶液 (其中，该溶液中，Ru 元素的含量为 0.12g)

涂覆步骤 b) 得到的半成品催化剂, 然后在 100℃ 下干燥 4 小时、400℃ 下焙烧 2h 以得到分布在规整结构载体内表面和/或外表面的活性组分涂层, 得到规整结构催化剂 S-4, 其中, 以规整结构催化剂的总重量为基准, 活性组分涂层的含量为 25 重量%。

5 规整结构催化剂 S-4 活性组分涂层中各组分含量测定结果列于表 1。

对规整结构催化剂 S-4 的 XRD 分析结果与实施例 1 相似。经过含碳气氛处理的规整结构催化剂 S-4 的 XRD 谱图中, 不仅在 43.0° 左右有 MgO 的衍射峰, 在 45.0° 左右有 Al₂O₃、Co₂AlO₄ 以及 MgAl₂O₄ 的衍射峰, 且 43.0° 左右处和 45.0° 左右处的衍射峰明显变强, 且向左
10 偏移。这归结于经过含碳气氛处理的规整结构催化剂 S-4, 在 2θ 为 42.6°、44.9° 处出现衍射峰。2θ 为 42.6°、44.9° 处的衍射峰为 FeC (Fe₃C 和 Fe₇C₃) 的衍射峰。另外, 规整结构催化剂 S-4 在 44.2° 处出现衍射峰。2θ 为 44.2° 处的衍射峰为单质钴的衍射峰。

实施例 5

15 按照实施例 1 的方法, 不同的是, 将 CO 浓度为 10 体积%的 CO/N₂ 混合气体替换为空气, 得到规整结构催化剂 S-5。

规整结构催化剂 S-5 中各组分含量测定结果列于表 1。对规整结构催化剂 S-5 进行 XRD 分析, 从 XRD 谱图 (如图 1 所示) 可看出, 在 2θ 为 42.6°、44.2° 和 44.9° 处无明显衍射峰, 证明规整结构催化剂 S-5
20 中 Fe 和 Co 均以氧化物形式存在。

实施例 6

按照实施例 1 的方法, 不同的是, 以金属氧化物计, 用相同质量的 CaO 替换 MgO, 得到规整结构催化剂 S-6。

规整结构催化剂 S-6 中各组分含量测定结果列于表 1。规整结构催化剂 S-6 的 XRD 分析结果与实施例 1 相似。经过含碳气氛处理的规整结构催化剂 S-6 的 XRD 谱图中, 在 2θ 为 42.6°、44.9° 处出现衍射峰。
25 2θ 为 42.6°、44.9° 处的衍射峰为 FeC (Fe₃C 和 Fe₇C₃) 的衍射峰。另外, 规整结构催化剂 S-6 在 44.2° 处出现衍射峰。2θ 为 44.2° 处的衍射峰为单质钴的衍射峰。

30 实施例 7

按照实施例 1 的方法, 不同的是, 以金属氧化物计, 用相同质量的 CeCl₂ 替换 KMnO₄, 得到规整结构催化剂 S-7。

规整结构催化剂 S-7 中各组分含量测定结果列于表 1。规整结构催化剂 S-7 的 XRD 分析结果与实施例 1 相似。经过含碳气氛处理的规整结构催化剂 S-7 的 XRD 谱图中,不仅在 43.0° 左右有 MgO 的衍射峰,在 45.0° 左右有 Al_2O_3 、 Co_2AlO_4 以及 MgAl_2O_4 的衍射峰,且 43.0° 左右处和 45.0° 左右处的衍射峰明显变强,且向左偏移。这归结于经过含碳气氛处理的规整结构催化剂 S-7,在 2θ 为 42.6° 、 44.9° 处出现衍射峰。 2θ 为 42.6° 、 44.9° 处的衍射峰为 FeC (Fe_3C 和 Fe_7C_3) 的衍射峰。另外,规整结构催化剂 S-7 在 44.2° 处出现衍射峰。 2θ 为 44.2° 处的衍射峰为单质钴的衍射峰。

10 实施例 8

按照实施例 1 的方法,不同的是,以金属氧化物计的硝酸铁的用量为 3g,硝酸钴的用量为 9g,得到规整结构催化剂 S-8。

规整结构催化剂 S-8 中各组分含量测定结果列于表 1。规整结构催化剂 S-8 的 XRD 分析结果与实施例 1 相似。经过含碳气氛处理的规整结构催化剂 S-8 的 XRD 谱图中,不仅在 43.0° 左右有 MgO 的衍射峰,在 45.0° 左右有 Al_2O_3 、 Co_2AlO_4 以及 MgAl_2O_4 的衍射峰,且 43.0° 左右处和 45.0° 左右处的衍射峰明显变强,且向左偏移。这归结于经过含碳气氛处理的规整结构催化剂 S-8,在 2θ 为 42.6° 、 44.9° 处出现衍射峰。 2θ 为 42.6° 、 44.9° 处的衍射峰为 FeC (Fe_3C 和 Fe_7C_3) 的衍射峰。另外,规整结构催化剂 S-8 在 44.2° 处出现衍射峰。 2θ 为 44.2° 处的衍射峰为单质钴的衍射峰。

实施例 9

按照实施例 1 的方法,不同的是,以金属氧化物计的硝酸铁的用量为 9g,硝酸钴的用量为 3g,得到规整结构催化剂 S-9。

规整结构催化剂 S-9 中各组分含量测定结果列于表 1。规整结构催化剂 S-9 的 XRD 分析结果与实施例 1 相似。经过含碳气氛处理的规整结构催化剂 S-9 的 XRD 谱图中,不仅在 43.0° 左右有 MgO 的衍射峰,在 45.0° 左右有 Al_2O_3 、 Co_2AlO_4 以及 MgAl_2O_4 的衍射峰,且 43.0° 左右处和 45.0° 左右处的衍射峰明显变强,且向左偏移。这归结于经过含碳气氛处理的规整结构催化剂 S-9,在 2θ 为 42.6° 、 44.9° 处出现衍射峰。 2θ 为 42.6° 、 44.9° 处的衍射峰为 FeC (Fe_3C 和 Fe_7C_3) 的衍射峰。另外,规整结构催化剂 S-9 在 44.2° 处出现衍射峰。 2θ 为 44.2°

处的衍射峰为单质钴的衍射峰。

实施例 10

按照实施例 1 的方法，不同的是，用乙烷浓度为 10 体积%的乙烷/氮气混合气体替换浓度为 10 体积%的 CO/N₂ 混合气体，得到规整结构
5 催化剂 S-10。

规整结构催化剂 S-10 中各组分含量测定结果列于表 1。规整结构催化剂 S-10 的 XRD 分析结果与实施例 1 相似。经过含碳气氛处理的规整结构催化剂 S-10 的 XRD 谱图中，不仅在 43.0° 左右有 MgO 的衍射峰，在 45.0° 左右有 Al₂O₃、Co₂AlO₄ 以及 MgAl₂O₄ 的衍射峰，且 43.0
10 ° 左右处和 45.0° 左右处的衍射峰明显变强，且向左偏移。这归结于经过含碳气氛处理的规整结构催化剂 S-10，在 2θ 为 42.6°、44.9° 处出现衍射峰。2θ 为 42.6°、44.9° 处的衍射峰为 FeC (Fe₃C 和 Fe₇C₃) 的衍射峰。另外，规整结构催化剂 S-10 在 44.2° 处出现衍射峰。2θ 为 44.2° 处的衍射峰为单质钴的衍射峰。

15 实施例 11

按照实施例 1 的方法，不同的是，堇青石蜂窝载体的载体孔密度为 40 孔/平方英寸，截面的开孔率为 70%，孔的形状为正方形。得到规整结构催化剂 S-11 中，以规整结构催化剂的总重量为基准，活性组分涂层的含量为 7 重量%。

20 实施例 12

按照实施例 1 的方法，不同的是，堇青石蜂窝载体的载体孔密度为 40 孔/平方英寸，截面的开孔率为 70%，孔的形状为正方形。得到规整结构催化剂 S-12 中，以规整结构催化剂的总重量为基准，活性组分涂层的含量为 10 重量%。

25 实施例 13

按照实施例 1 的方法，不同的是，堇青石蜂窝载体的载体孔密度为 40 孔/平方英寸，截面的开孔率为 70%，孔的形状为正方形。得到规整结构催化剂 S-13 中，以规整结构催化剂的总重量为基准，活性组分涂层的含量为 15 重量%。

30 对比例 1

按照实施例 1 的方法，不同的是，以金属氧化物计，用相同质量的硝酸铁替换硝酸钴，得到规整结构催化剂 D-1。

规整结构催化剂 D-1 中各组分含量测定结果列于表 1。

对比例 2

按照实施例 1 的方法，不同的是，以金属氧化物计，用相同质量的硝酸钴替换硝酸铁，得到规整结构催化剂 D-2。

5 规整结构催化剂 D-2 中各组分含量测定结果列于表 1。

对比例 3

取 34.4 克烘干的 γ -氧化铝微球载体，用 10.09g 硝酸铈、2.13g 硝酸镧、2.7g 硝酸铜与 18mL 水配成的溶液浸渍氧化铝微球，浸渍后经 120℃ 烘干、600℃ 焙烧 1 小时后，得到催化剂前驱体。取 10g 催化剂前驱体与 30g 铝溶胶（固含量 21.5%）混合然后涂覆在涂覆堇青石蜂窝载体（载体孔密度为 400 孔/平方英寸，截面的开孔率为 70%，孔的形状为正方形）上，经干燥（100℃，4h），焙烧（400℃，2h），得到规整结构催化剂 D-3，其中，以规整结构催化剂的总重量为基准，活性组分涂层的含量为 25 重量%。

15

表 1

	催化剂 编号	第一金属元素		第二金属 元素	第三金属 元素	第四金属 元素
		Fe	Co			
实施例 1	S-1	3	3	5	5	0.06
对比例 1	D-1	6	-	5	5	0.06
对比例 2	D-2	-	6	5	5	0.06
实施例 2	S-2	5	3	8	3	0.055
实施例 3	S-3	10	6	12	5	0.065
实施例 4	S-4	3	3	5	5	0.06
实施例 5	S-5	3	3	5	5	0.06
实施例 6	S-6	3	3	5	5	0.06
实施例 7	S-7	3	3	5	5	0.06
实施例 8	S-8	1.5	4.5	5	5	0.06
实施例 9	S-9	4.5	1.5	5	5	0.06
实施例 10	S-10	3	3	5	5	0.06
实施例 11	S-11	3	3	5	5	0.06

实施例 12	S-12	3	3	5	5	0.06
实施例 13	S-13	3	3	5	5	0.06

注：第一金属元素、第二金属元素以及第三金属元素含量以氧化物计，单位为重量%，第四金属元素含量以元素计，单位为重量%。

试验例 1

- 5 本试验例测定实施例和对比例提供的催化剂在降低有氧条件下不完全再生烟气中 NO_x 排放的作用。具体地，将规整结构催化剂经 800℃、100%水蒸汽气氛下老化 12h 后进行模拟不完全再生烟气评价。

所述不完全再生烟气评价在固定床模拟烟气降 NO_x 装置上进行，规整结构催化剂填充于催化剂床层中，规整结构催化剂的装填量为 10g，
10 反应温度为 700℃，原料气体积流量为 1500mL/min。原料气含有 3.7 体积%的 CO，0.5 体积%的氧气，800ppm 的 NH₃，余量为 N₂。通过在线红外分析仪分析气体产物，得到反应后 NH₃、NO_x 和 CO 的浓度，结果列于表 2。

15 表 2

	编号	NO _x 浓度, ppm	NH ₃ 浓度, ppm	CO 浓度, 体积%
实施例 1	S-1	70	90	2.92
对比例 1	D-1	131	209	2.9
对比例 2	D-2	134	201	2.94
对比例 3	D-3	159	342	3.15
实施例 2	S-2	61	86	2.83
实施例 3	S-3	42	44	2.72
实施例 4	S-4	60	81	2.84
实施例 5	S-5	75	95	2.89
实施例 6	S-6	64	121	2.90
实施例 7	S-7	69	117	2.93
实施例 8	S-8	73	99	2.93
实施例 9	S-9	75	95	2.91
实施例 10	S-10	71	88	2.91

实施例 11	S-11	85	105	2.97
实施例 12	S-12	80	100	2.95
实施例 13	S-13	75	95	2.93

从表 2 数据可以看出，在有氧条件下，将本发明提供的规整结构
催化剂用于催化裂化的不完全再生烟气的处理过程，较对比例提供的
催化剂具有更好的降低 NH₃ 和 NO_x 排放性能。评价过程中使用的是经
5 老化后的规整结构催化剂，老化后的规整结构催化剂脱除 NH₃ 和 NO_x
活性仍较高。因此，本发明提供的规整结构催化剂具有较好的水热稳
定性。

本发明采用试验例 1 来模拟不完全再生烟气的处理过程中，在 CO
焚烧炉中不完全再生烟气与规整结构催化剂接触的效果。由于 CO 焚烧
10 炉中会有补风，接触过程中会有氧气的存在。本发明试验例 1 提供的
烟气中具有一定量的氧气。本发明试验例 1 的效果可以说明采用本发
明提供的规整结构催化剂在 CO 焚烧炉中与不完全再生烟气接触时，本
发明提供的规整结构催化剂较现有技术具有更好的对 NH₃ 等还原态氮
化物的催化转化活性。

15 试验例 2

本试验例测定实施例和对比例提供的催化剂在降低贫氧条件下不
完全再生烟气中 NO_x 排放的作用。具体地，将规整结构催化剂经 800
℃、100%水蒸汽气氛下老化 12h 后进行模拟不完全再生烟气评价。

所述不完全再生烟气评价在固定床模拟烟气降 NO_x 装置上进行，
20 规整结构催化剂填充于催化剂床层中，规整结构催化剂的装填量为 10g，
反应温度为 650℃，原料气体积流量为 1500mL/min。原料气含有 3.7
体积%的 CO，800ppm 的 NH₃，余量为 N₂。通过在线红外分析仪分析
气体产物，得到反应后 NH₃、NO_x 和 CO 的浓度，结果列于表 3。

25

表 3

	编号	NO _x 浓度, ppm	NH ₃ 浓度, ppm	CO 浓度, 体积%
实施例 1	S-1	0	154	3.7
对比例 1	D-1	0	369	3.7
对比例 2	D-2	0	357	3.7
对比例 3	D-3	0	523	3.7
实施例 2	S-2	0	133	3.7
实施例 3	S-3	0	83	3.7
实施例 4	S-4	0	131	3.7
实施例 5	S-5	0	182	3.7
实施例 6	S-6	0	189	3.7
实施例 7	S-7	0	197	3.7
实施例 8	S-8	0	157	3.7
实施例 9	S-9	0	162	3.7
实施例 10	S-10	0	156	3.7
实施例 11	S-11	0	190	3.7
实施例 12	S-12	0	180	3.7
实施例 13	S-13	0	170	3.7

从表 3 数据可以看出, 在无氧条件下, 将本发明提供的规整结构
 5 催化剂用于催化裂化的不完全再生烟气的处理过程, 较对比例提供的
 催化剂具有更好的降低 NH₃ 排放性能。评价过程中使用的是经老化后
 的规整结构催化剂, 老化后的规整结构催化剂脱除 NH₃ 活性仍较高。
 因此, 本发明提供的规整结构催化剂具有较好的水热稳定性。

本发明采用试验例 2 来模拟不完全再生烟气的处理过程中, 在 CO
 10 焚烧炉前设置的烟气通道中不完全再生烟气与规整结构催化剂接触的
 效果。由于 CO 焚烧炉前设置的烟气通道处于贫氧状态, 接触过程中几
 乎没有氧气的存在。本发明试验例 2 提供的烟气中不含有氧气。本发
 明试验例 2 的效果可以说明采用本发明提供的规整结构催化剂在 CO 焚
 烧炉前设置的烟气通道中与不完全再生烟气接触时, 本发明提供的规
 整结构催化剂较现有技术具有更好的对 NH₃ 等还原态氮化物的催化转

化活性。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些
5 简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权 利 要 求

1. 一种用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂, 该催化剂包括: 规整结构载体和分布在规整结构载体内表面和/或外表面的活性组分涂层, 其中, 以所述催化剂的总重量为基准, 所述活性组分涂层的含量为约 1-50 重量%; 所述活性组分涂层含有活性金属组分和基质; 所述活性金属组分包括第一金属元素、第二金属元素、第三金属元素和第四金属元素; 所述第一金属元素选自第 VIII 族非贵金属元素; 所述
5 所述第一金属元素包括 Fe 和 Co; 以氧化物计, Fe 与 Co 的重量比为约 1: (0.05-20); 所述第二金属元素选自第 IA 和/或 IIA 族金属元素中的至少一种; 所述第三金属元素选自第 IB-VIIB 族非贵金属元素中的至少一种; 并且所述第四金属元素选自贵金属元素中的至少一种。

2. 根据权利要求 1 所述的规整结构催化剂, 其中, 以所述催化剂的总重量为基准, 所述活性组分涂层的含量为约 10-50 重量%; 约 15-40
15 重量%, 或约 20-35 重量%, 或者 2-30 重量%, 5-25 重量%, 或约 7-20 重量%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的规整结构催化剂, 其中, 以所述活性组分涂层的总重量为基准, 所述基质的含量为约 10-90 重量%, 以氧化物计, 所述第一金属元素的含量为约 0.5-50 重量%, 所
20 述第二金属元素的含量为约 0.5-20 重量%, 所述第三金属元素的含量为约 0.5-20 重量%, 并且以元素计, 所述第四金属元素的含量为约 0.001-0.15 重量%;

优选地, 以所述活性组分涂层的总重量为基准, 所述基质的含量为约 50-90 重量%, 以氧化物计, 所述第一金属元素的含量为约 3-30
25 重量%, 所述第二金属元素的含量为 1-20 重量%, 所述第三金属元素的含量为约 1-10 重量%, 并且以元素计, 所述第四金属元素的含量为约 0.005-0.1 重量%;

进一步优选地, 以所述活性组分涂层的总重量为基准, 所述基质的含量为约 55-85 重量%, 以氧化物计, 所述第一金属元素的含量为约
30 5-25 重量%, 所述第二金属元素的含量为约 5-15 重量%, 所述第三金属元素的含量为约 2-8 重量%, 并且以元素计, 所述第四金属元素的含量为约 0.01-0.08 重量%。

4. 根据权利要求 1-3 中任意一项所述的规整结构催化剂, 其中, 以氧化物计, Fe 与 Co 的重量比为约 1:(0.1-10), 优选为约 1:(0.3-3), 进一步优选为约 1:(0.5-2)。

5. 根据权利要求 1-4 中任意一项所述的规整结构催化剂, 其中, 所述催化剂中的 Fe 至少部分以碳化铁的形式存在; 并且所述催化剂中的 Co 至少部分以单质钴的形式存在;

优选地, 所述催化剂的 XRD 图谱中, 在 2θ 为 42.6° 、 44.2° 和 44.9° 处有衍射峰。

6. 根据权利要求 1-5 中任意一项所述的规整结构催化剂, 其中, 所述第二金属元素选自 Na、K、Mg 和 Ca 中的至少一种, 优选为 K 和 /或 Mg, 最优选为 Mg;

所述第三金属元素选自 Cu、Zn、Ti、Zr、V、Cr、Mo、W、Mn 和稀土元素中的至少一种, 优选为 Zr、V、W、Mn、Ce 和 La 中的至少一种, 最优选为 Mn;

15 所述第四金属元素选自 Pt、Ir、Pd、Ru 和 Rh 中的至少一种, 最优选为 Ru。

7. 根据权利要求 1-6 中任意一项所述的规整结构催化剂, 其中, 所述基质选自氧化铝、氧化硅-氧化铝、沸石、尖晶石、高岭土、硅藻土、珍珠岩和钙钛矿中的至少一种, 优选选自氧化铝、尖晶石和钙钛矿中的至少一种, 进一步优选为氧化铝;

优选地, 所述规整结构载体选自具有两端开口的平行孔道结构的整体式载体;

优选地, 所述规整结构载体的截面的孔密度为约 20-900 孔/平方英寸, 开孔率为约 20-80%;

25 优选地, 所述规整结构载体选自堇青石蜂窝载体、莫来石蜂窝载体、金刚石蜂窝载体、刚玉蜂窝载体、锆刚玉蜂窝载体、石英蜂窝载体、霞石蜂窝载体、长石蜂窝载体、氧化铝蜂窝载体和金属合金蜂窝载体中的至少一种。

8. 一种制备用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂的方法, 其特征在于, 该方法包括:

方案一:

(1) 将基质源、第一金属元素前驱体、第二金属元素前驱体、第

三金属元素前驱体、第四金属元素前驱体和水混合打浆，得到活性组分涂层浆液；和

(2) 用所述活性组分涂层浆液涂覆规整结构载体，并进行干燥和第一焙烧，以得到分布在规整结构载体内表面和/或外表面的活性组分涂层；

或者

方案二：

a) 将基质源、第一金属元素前驱体、第二金属元素前驱体、第三金属元素前驱体和水混合打浆，得到第一浆液；

10 b) 用所述第一浆液涂覆规整结构载体，并进行干燥和第二焙烧，以在所述规整结构载体内表面和/或外表面形成含有部分活性金属组分的涂层，得到半成品催化剂；和

c) 用含有第四金属元素前驱体的溶液涂覆步骤 b) 得到的所述半成品催化剂，然后进行并干燥和/或第三焙烧，以得到分布在规整结构载体内表面和/或外表面的活性组分涂层；

其中，第一金属元素选自第 VIII 族非贵金属元素，所述第一金属元素包括 Fe 和 Co，第二金属元素选自第 IA 和/或 IIA 族金属元素中的至少一种，第三金属元素选自第 IB-VIIB 族非贵金属元素中的至少一种，并且第四金属元素选自贵金属元素中的至少一种；并且

20 其中，第一金属元素前驱体中，Fe 的前驱体和 Co 的前驱体的用量使得，制得的催化剂中，以氧化物计，Fe 与 Co 的重量比为约 1:(0.05-20)。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其中，所述第一焙烧、第二焙烧的条件各自独立地包括：在含碳气氛下进行，温度为约 400-1000℃，优选为约 450-650℃，时间为约 0.1-10h，优选为约 1-3h；

25 优选地，所述含碳气氛由含有含碳元素的气体的气体提供，优选所述含碳元素的气体选自 CO、甲烷和乙烷中的至少一种，优选为 CO；

优选地，含碳气氛中 CO 的体积浓度为约 1-20%，优选为约 4-10%。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的方法，其中，制得的催化剂中，以催化剂的总量为基准，所述活性组分涂层的含量为约 10-50 重量%，优选为约 15-40 重量%，进一步优选为约 20-35 重量%；

30 优选地，所述基质源、第一金属元素前驱体、第二金属元素前驱体、第三金属元素前驱体和第四金属元素前驱体的用量使得，制得的

催化剂中，以所述活性组分涂层的总重量为基准，所述基质的含量为约 10-90 重量%，以氧化物计，所述第一金属元素的含量为约 0.5-50 重量%，所述第二金属元素的含量为约 0.5-20 重量%，所述第三金属元素的含量为约 0.5-20 重量%，并且以元素计，所述第四金属元素的含量为约 0.001-0.15 重量%；优选地，以所述活性组分涂层的总重量为基准，所述基质的含量为约 50-90 重量%，以氧化物计，所述第一金属元素的含量为约 3-30 重量%，所述第二金属元素的含量为约 1-20 重量%，所述第三金属元素的含量为约 1-10 重量%，并且以元素计，所述第四金属元素的含量为约 0.005-0.1 重量%；进一步优选地，以所述活性组分涂层的总重量为基准，所述基质的含量为约 55-85 重量%，以氧化物计，所述第一金属元素的含量为约 5-25 重量%，所述第二金属元素的含量为约 5-15 重量%，所述第三金属元素的含量为约 2-8 重量%，并且以元素计，所述第四金属元素的含量为约 0.01-0.08 重量%。

11. 根据权利要求 8-10 中任意一项所述的方法，其中，Fe 的前驱体和 Co 的前驱体的用量使得，制得的催化剂中，以氧化物计，Fe 与 Co 的重量比为约 1: (0.1-10)，优选为约 1: (0.3-3)，进一步优选为约 1: (0.5-2)。

12. 根据权利要求 8-11 中任意一项所述的方法，其中，所述第二金属元素选自 Na、K、Mg 和 Ca 中的至少一种，优选为 K 和/或 Mg，最优选为 Mg；

所述第三金属元素选自 Cu、Zn、Ti、Zr、V、Cr、Mo、W、Mn 和稀土元素中的至少一种，优选为 Zr、V、W、Mn、Ce 和 La 中的至少一种，最优选为 Mn；

所述第四金属元素选自 Pt、Ir、Pd、Ru 和 Rh 中的至少一种，最优选为 Ru；

所述第一金属元素前驱体、第二金属元素前驱体、第三金属元素前驱体和第四金属元素前驱体分别选自第一金属元素、第二金属元素、第三金属元素和第四金属元素的水溶性盐。

13. 根据权利要求 8-12 中任意一项所述的方法，其中，方案一中所述基质源为在步骤 (2) 的所述第一焙烧的条件下能够转变为基质的物质；方案二中所述基质源为在步骤 b) 所述第二焙烧和/或步骤 c) 所述第三焙烧的条件下能够转变为基质的物质；

所述基质选自氧化铝、氧化硅-氧化铝、沸石、尖晶石、高岭土、硅藻土、珍珠岩和钙钛矿中的至少一种，优选选自氧化铝、尖晶石和钙钛矿中的至少一种，进一步优选为氧化铝；

优选地，所述规整结构载体选自具有两端开口的平行孔道结构的
5 整体式载体；

优选地，所述规整结构载体的截面的孔密度为约 20-900 孔/平方英寸，开孔率为约 20-80%；

优选地，所述规整结构载体选自堇青石蜂窝载体、莫来石蜂窝载体、金刚石蜂窝载体、刚玉蜂窝载体、锆刚玉蜂窝载体、石英蜂窝载体、霞石蜂窝载体、长石蜂窝载体、氧化铝蜂窝载体和金属合金蜂窝载体中的至少一种。
10

14. 由权利要求 8-13 中任意一项所述的方法制得的用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂。

15. 权利要求 1-7 和 14 中任意一项所述的用于降低烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂在催化裂化不完全再生烟气处理中的应用。
15

16. 一种不完全再生烟气的处理方法，该方法包括：将不完全再生烟气与催化剂接触，所述催化剂为权利要求 1-7 和 14 中任意一项所述的用于降低不完全再生烟气中 NO_x 排放的规整结构催化剂；

优选地，所述接触在 CO 焚烧炉和/或 CO 焚烧炉前设置的烟气通道中进行，进一步优选在 CO 焚烧炉前设置的烟气通道中进行；
20

优选地，所述接触的条件包括：温度为约 600-1000℃，以表压计，反应压力为约 0-0.5MPa，并且烟气质量空速为约 100-1500h⁻¹。