



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117920249 A

(43) 申请公布日 2024.04.26

(21) 申请号 202311807072.2

(22) 申请日 2023.12.26

(71) 申请人 中科新天地(合肥)环保科技有限公司

地址 230031 安徽省合肥市高新区习友路
2666号合肥创新院7楼

(72) 发明人 钱黎明 张恒建 张红 倪国华
陆晓飞 许福海 方民兵

(74) 专利代理机构 合肥金安专利事务所(普通
合伙企业) 34114

专利代理人 徐伟

(51) Int.Cl.

B01J 23/889 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

应用于脱除脱硝尾气氨逃逸的催化剂及其
制备方法

(57) 摘要

本发明公开了应用于脱除脱硝尾气氨逃逸的催化剂及其制备方法,催化剂的制备方法步骤如下:S1:分别将钴盐、铈盐、铁盐和锰盐溶于去离子水;S2:将钴盐溶液、铈盐溶液混匀,然后缓慢滴入氨水溶液,再依次加入铁盐溶液和锰盐溶液,混匀,最后继续缓慢滴入氨水溶液、沉淀;S3:对S2的沉淀物真空抽滤、洗涤、干燥和焙烧,即得催化剂。本发明实现了低温条件下氨气的高去除率,对减少非电力行业的脱硝系统尾气中的NH₃逃逸具有现实重要意义。

1. 应用于脱除脱硝尾气氨逃逸的催化剂,其特征在于,所述催化剂为钙钛矿型过渡金属催化剂,其结构通式为 $\text{CeCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_3$;

其中: $0.1 \leq x \leq 0.3$, $0.2 \leq y \leq 0.5$ 。

2. 如权利要求1所述的应用于脱除脱硝尾气氨逃逸的催化剂的制备方法,其特征在于,方法步骤如下:

S1: 分别将钴盐、铈盐、铁盐和锰盐溶于去离子水;

S2: 将钴盐溶液、铈盐溶液混匀,然后缓慢滴入氨水溶液,再依次加入铁盐溶液和锰盐溶液,混匀,最后继续缓慢滴入氨水溶液、沉淀;

S3: 对S2的沉淀物真空抽滤、洗涤、干燥和焙烧,即得催化剂。

3. 根据权利要求2所述的应用于脱除脱硝尾气氨逃逸的催化剂的制备方法,其特征在于,所述铈盐、钴盐、铁盐和锰盐的摩尔比为 $1:1-x-y:x:y$,其中: $0.1 \leq x \leq 0.3$, $0.2 \leq y \leq 0.5$ 。

4. 根据权利要求2所述的应用于脱除脱硝尾气氨逃逸的催化剂的制备方法,其特征在于,S3中干燥的温度为 $80-120^{\circ}\text{C}$,时间 $10-14\text{h}$ 。

5. 根据权利要求2所述的应用于脱除脱硝尾气氨逃逸的催化剂的制备方法,其特征在于,S3中焙烧的温度为 $400-550^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $2-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,焙烧时间 $4-8\text{h}$ 。

应用于脱除脱硝尾气氨逃逸的催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂技术领域,尤其涉及应用于脱除脱硝尾气氨逃逸的催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 对电力、焦化、钢铁等行业的超低排放也提到了新的高度,尤其是氮氧化物(NO_x)的超净排放。目前SCR技术是治理 NO_x 的主要的有效的技术手段,其反应原理是在催化剂的作用下,还原剂氨气(NH_3)与烟气中的 NO_x 发生化学反应生成无毒的氮气(N_2)和水(H_2O)。然而在实际运行的过程中,因工况的不稳定,气流分布的不均匀等因素致使多余的还原剂 NH_3 排放出来,随着大气国家标准和地方标准的相机出台,氨逃逸也纳入了议事日程。电力行业氮氧化物的治理属于前脱硝法,后端经过湿法或半干法脱硫除尘工艺后,氨逃逸可以控制到一定的数值,但是对于非电力行业,由于烟气具有温度低、成分复杂多样等特征,往往采用后置脱硝工艺路线,脱硝反应器出口的烟气直接排入烟囱, NH_3 逃逸的现象较为明显,通过优化流场模拟、升级SCR催化剂配方、提升催化性能以及合理的运营管理可降低 NH_3 逃逸浓度,但也无法做到国家和地方大气排放标准。与此同时,市场上应用的氨气氧化主要针对于柴油车等尾气处理系统,其设计的催化剂运行作温度较高(300-500℃),而非电力行业的脱硝温度较低,一般通常在200℃以下。虽然也有开发应用于非电行业的氨气收集工艺,但操作温度依然较高(250℃以上),二者的技术仍不能更好的解决脱硝尾气系统中的 NH_3 逃逸量。

[0003] 因此,如何开发一种应用于脱硝行业尾气氨气逃逸的催化剂是本领域技术人员亟需解决的问题。

发明内容

[0004] 基于背景技术存在的技术问题,本发明提出了应用于脱除脱硝尾气氨逃逸的催化剂及其制备方法,实现了低温条件下氨气的高去除率,对减少非电力行业的脱硝系统尾气中 NH_3 逃逸具有现实重要意义。

[0005] 本发明提出的应用于脱除脱硝尾气氨逃逸的催化剂,所述催化剂为钙钛矿型过渡金属催化剂,其结构通式为 $\text{CeCo}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_3$;

[0006] 其中: $0.1 \leq x \leq 0.3$, $0.2 \leq y \leq 0.5$ 。

[0007] 本发明提出的应用于脱除脱硝尾气氨逃逸的催化剂的制备方法,方法步骤如下:

[0008] S1:分别将钴盐、铈盐、铁盐和锰盐溶于去离子水;

[0009] S2:将钴盐溶液、铈盐溶液混匀,然后缓慢滴入氨水溶液,再依次加入铁盐溶液和锰盐溶液,混匀,最后继续缓慢滴入氨水溶液、沉淀;

[0010] S3:对S2的沉淀物真空抽滤、洗涤、干燥和焙烧,即得催化剂。

[0011] 优选地,所述铈盐、钴盐、铁盐和锰盐的摩尔比为 $1:1-x-y:x:y$,其中: $0.1 \leq x \leq 0.3$, $0.2 \leq y \leq 0.5$ 。

[0012] 优选地, S3中干燥的温度为80-120℃,时间10-14h。

[0013] 优选地, S3中焙烧的温度为400-550℃,升温速率为2-5℃/min,焙烧时间4-8h。

[0014] 作用机理

[0015] 本发明的催化剂中的铈具有一定的储氧和释氧的功能,铈掺杂钴铁锰复合氧化物,能改变Mn在催化剂中的电子特性和分散性,拓宽催化剂的活性温度窗口,同时增强Fe在催化剂中的抗硫和抗水性能,也进一步稳定了Co在催化剂中固溶体作用。与此同时,脱硝尾气中还残存一定量的二氧化硫和过量的氨气,势必会形成硫酸氢铵物质粘附在催化剂的表面,抑制脱氨的反应,而铁的引入生成一种在低温下可分解的硫酸亚铁铵物质,其可以更好地保护锰氧化物的催化作用。铈掺杂的钴锰铁复合氧化物促进了稳定剂和活性剂的协同作用。

[0016] 有益技术效果

[0017] 本发明通过对过渡金属的选择及添加比例的调控,制备了一种钙钛矿型的处理脱硝系统尾气中氨气逃逸的催化剂,可以实现0-30mg/Nm³的SO₂和0-30vol.%的水蒸气的100ppm的氨气脱除,并在100-140℃、30000-100000h⁻¹空速条件下,氨气的去除率高达90%以上,且适用于钢铁、焦化、水泥等固定源烟气的净化处理。与此同时,高空速的高效催化作用更好地匹配目前已有的脱硝装置,投资成本低,且效果可靠、稳定达标。

具体实施方式

[0018] 下面结合具体实施例对本发明作进一步解说。

[0019] 实施例1

[0020] 本发明提出的应用于脱除脱硝尾气氨逃逸的催化剂的制备方法,方法步骤如下:

[0021] S1:分别将钴盐、铈盐、铁盐和锰盐溶于去离子水;

[0022] S2:将钴盐溶液、铈盐溶液混匀,然后缓慢滴入氨水溶液,再依次加入铁盐溶液和锰盐溶液,混匀,最后继续缓慢滴入氨水溶液、沉淀;

[0023] S3:对S2的沉淀物真空抽滤、洗涤、干燥和焙烧,即得催化剂。

[0024] 钴盐、铈盐、铁盐和锰盐的摩尔比为1:0.4:0.4:0.2。

[0025] S3中干燥的温度为100℃,时间12h。

[0026] S3中焙烧的温度为475℃,升温速率为4℃/min,焙烧时间6h。

[0027] 实施例2

[0028] 本发明提出的应用于脱除脱硝尾气氨逃逸的催化剂的制备方法,方法步骤如下:

[0029] S1:分别将钴盐、铈盐、铁盐和锰盐溶于去离子水;

[0030] S2:将钴盐溶液、铈盐溶液混匀,然后缓慢滴入氨水溶液,再依次加入铁盐溶液和锰盐溶液,混匀,最后继续缓慢滴入氨水溶液、沉淀;

[0031] S3:对S2的沉淀物真空抽滤、洗涤、干燥和焙烧,即得催化剂。

[0032] 钴盐、铈盐、铁盐和锰盐的摩尔比为1:0.7:0.2:0.1。

[0033] S3中干燥的温度为80℃,时间10h。

[0034] S3中焙烧的温度为400℃,升温速率为2℃/min,焙烧时间4h。

[0035] 实施例3

[0036] 本发明提出的应用于脱除脱硝尾气氨逃逸的催化剂的制备方法,方法步骤如下:

- [0037] S1: 分别将钴盐、铈盐、铁盐和锰盐溶于去离子水；
- [0038] S2: 将钴盐溶液、铈盐溶液混匀，然后缓慢滴入氨水溶液，再依次加入铁盐溶液和锰盐溶液，混匀，最后继续缓慢滴入氨水溶液、沉淀；
- [0039] S3: 对S2的沉淀物真空抽滤、洗涤、干燥和焙烧，即得催化剂。
- [0040] 钴盐、铈盐、铁盐和锰盐的摩尔比为1:0.2:0.5:0.3。
- [0041] S3中干燥的温度为120℃，时间14h。
- [0042] S3中焙烧的温度为550℃，升温速率为5℃/min，焙烧时间8h。
- [0043] 对实施例1-3制备的催化剂的处理脱硝系统尾气中氨气逃逸的性能进行测试，试验结果如表1所示。其中：
- [0044] 催化剂活性的测试方法为：100ppm的NH₃，5%的O₂，95.5%的N₂，空速为100000h⁻¹，反应温度为100-220℃。
- [0045] 催化剂抗硫耐水性能测试条件为：100ppm的NH₃，5%的O₂，50ppm的SO₂，20%（体积比）H₂O，N₂为平衡气体，空速为100000h⁻¹，反应温度为110℃。
- [0046] 表1

组别	氨气去除率（%）	
	催化剂活性测试	催化剂抗硫耐水性能测试
实施例 1	99.2	94.7
实施例 2	98.4	92.8
实施例 3	98.9	93.4

- [0048] 由表1的试验结果可以看出，本发明制备的催化剂具有很高的氨催化活性，且具有很好的抗硫耐水性，在50ppm的SO₂和20%（体积比）H₂O条件下仍具有很高的催化活性。