



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119303438 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 14

(21) 申请号 202310869083.7

B01D 53/44 (2006.01)

(22) 申请日 2023.07.14

F28D 21/00 (2006.01)

F24H 3/00 (2022.01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

申请人 中石化(上海)石油化工研究院有限
公司

(72) 发明人 杜辰昊 陈航宁 陆捷 郑育元

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

专利代理师 陈静

(51) Int. Cl.

B01D 53/88 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

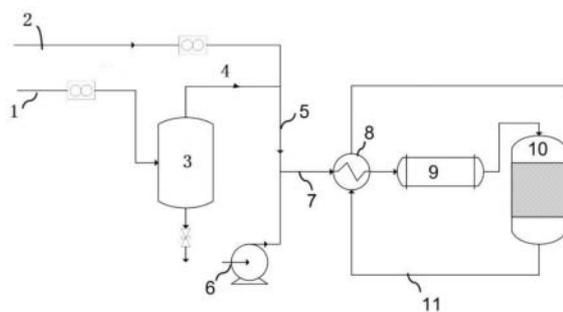
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

催化剂生产废气的处理方法

(57) 摘要

本发明涉及废气处理的技术领域,公开了一种催化剂生产废气的处理方法。该方法包括以下步骤:(a)将催化剂生产过程中产生的第一催化剂生产废气进行缓冲处理,得到缓冲废气流;(b)将步骤(a)得到的缓冲废气流与催化剂生产过程中产生的第二催化剂生产废气进行汇合,得到总生产废气流;(c)将步骤(b)得到的总生产废气流与空气汇合,得到总气流,其中,总气流的热值为100-1300kJ/Nm³; (d)在净化催化剂存在下,将步骤(c)得到的总气流进行催化净化处理,得到催化净化气流。该方法能够通过归一化方式有效处理催化剂生产过程中各工艺步骤产生的废气,降低生产废气中氮氧化物的含量,降低生产成本且具有可连续操作性。



1. 一种催化剂生产废气的处理方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:
 - (a) 将催化剂生产过程中产生的第一催化剂生产废气进行缓冲处理,得到缓冲废气流;
 - (b) 将步骤(a)得到的缓冲废气流与催化剂生产过程中产生的第二催化剂生产废气进行汇合,得到总生产废气流;
 - (c) 将步骤(b)得到的总生产废气流与空气汇合,得到总气流,其中,总气流的热值为 $100-1300\text{kJ}/\text{Nm}^3$;
 - (d) 在净化催化剂存在下,将步骤(c)得到的总气流进行催化净化处理,得到催化净化气流。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤(a)中,所述第一催化剂生产废气的热值为 $5000-50000\text{kJ}/\text{Nm}^3$,优选为 $5000-10000\text{kJ}/\text{Nm}^3$;
优选地,以第一催化剂生产废气的含量为基准计,所述第一催化剂生产废气的含水量为 $3.5-10$ 体积%,进一步优选为 $3.5-5$ 体积%;
优选地,步骤(a)中,所述缓冲处理的条件使得缓冲废气流中含水量为 $0.5-1.5$ 体积%;
优选地,步骤(a)中,所述第一催化剂生产废气中含有乙烯、丙烯、乙醇、乙醛和三乙胺中的至少一种。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,步骤(b)中,所述第二催化剂生产废气的热值为 $10-1000\text{kJ}/\text{Nm}^3$;
优选地,步骤(b)中,以第二催化剂生产废气的含量为基准计,所述第二催化剂生产废气的含水量为 $0.1-3$ 体积%;
优选地,步骤(b)中,所述第二催化剂生产废气中含有氮氧化物和/或三乙胺。
4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,步骤(b)中,所述总生产废气流的热值为 $5000-50000\text{kJ}/\text{Nm}^3$,优选为 $6000-10000\text{kJ}/\text{Nm}^3$;
优选地,步骤(b)中,以总生产废气流的总量为基准计,所述总生产废气流中氮氧化物的含量为 $2000-5000\text{mg}/\text{m}^3$,氧气的含量为 $0.1-1$ 体积%;
优选地,步骤(b)中,所述缓冲废气流与第二催化剂生产废气的体积流量比为 $100:1-1:1$,进一步优选为 $75:1-10:1$,更进一步优选为 $75:1-30:1$ 。
5. 根据权利要求1-4中任意一项所述的方法,其中,所述总气流的热值比所述总生产废气流的热值低 $1000-50000\text{kJ}/\text{Nm}^3$,优选低 $5300-10000\text{kJ}/\text{Nm}^3$ 。
6. 根据权利要求1-5中任意一项所述的方法,其中,步骤(c)中,以总气流的总量为基准计,所述总气流中氧气含量为 $10-30$ 体积%,优选为 $15-21$ 体积%。
7. 根据权利要求1-6中任意一项所述的方法,其中,步骤(c)中,总气流的热值为 $200-900\text{kJ}/\text{Nm}^3$;
优选地,步骤(c)中,所述总生产废气流与所述空气的流量体积比为 $1:0.05-100$,优选为 $1:5-50$ 。
8. 根据权利要求1-7中任意一项所述的方法,其中,步骤(d)中,所述催化净化处理的条件包括:温度为 $200-500^\circ\text{C}$,反应空速为 $1000-100000\text{h}^{-1}$;
优选地,步骤(d)中,所述催化净化处理的条件包括:温度为 $250-450^\circ\text{C}$,反应空速为 $5000-50000\text{h}^{-1}$ 。
9. 根据权利要求1-8中任意一项所述的方法,其中,步骤(d)中,所述净化催化剂包括多

孔基底以及负载在多孔基底上的活性组分；

优选地，所述活性组分选自第VIII族金属元素、第VIB族金属元素和第IB族金属元素中的至少一种，进一步优选为Co、Ni、Cr、Fe、Mn和Cu中的至少一种；

优选地，所述多孔基底选自蜂窝状的堇青石材质基底、金属波纹板状基底、多孔陶瓷纤维基底和泡沫陶瓷基底中的至少一种；

优选地，所述多孔基体的孔隙率为20-60%；

优选地，所述净化催化剂还包括粘结剂和分子筛；

优选地，所述粘结剂选自氧化铝、氧化硅和过渡金属氧化物中的至少一种；

优选地，所述活性组分的粒径D90为50-5000nm；

优选地，所述分子筛的粒径D90为10-2000nm。

10. 根据权利要求9所述的方法，其中，以净化催化剂总量为基准计，所述多孔基底的含量为60-80重量%，以氧化物计的活性组分的含量为1-15重量%，所述粘结剂的含量为1-10重量%，所述分子筛的含量为10-20重量%。

催化剂生产废气的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废气处理的技术领域,具体涉及一种催化剂生产废气的处理方法。

背景技术

[0002] 化工过程通常涉及的操作单元多且工艺路径复杂,不同单元或工艺操作产生的废气种类、浓度和排放流程各不相同。对于前述工况复杂废气的净化处理,往往采用直接焚烧的方式进行。但焚烧通常适用于含较高浓度有机物废气的净化处理,而面对含中低浓度有机物废气的处理时,往往需要补加大量的燃料气以维持其燃烧的状态,这样不仅增加了运行的成本,也大幅提高了碳排放量,因此对含中低浓度有机物废气的处理直接焚烧的方式并不合适。此外,直接焚烧对含氮氧化物(NO_x)的废气处理效果通常不佳,有时还会由于工艺控制不当产生额外的氮氧化物污染。而环境立法对净化来自化工过程的废气提出了相当严格的要求,特别是这些净化后的废气需要直排到大气环境中。

[0003] 分子筛催化剂的生产是一个多工序的过程,通常涉及晶化、干燥、成型、焙烧等多个工艺步骤,每个工艺步骤包括诸多操作过程,加之原料储罐的存在,导致整个的分子筛催化剂生产过程存在大量无组织且间歇性排放的废气。这些废气通常含有不同种类和浓度的有机物或无机物。

[0004] 来自典型分子筛生产过程中的废气通常会含有未反应的原料、模版剂分解产物、低沸点溶剂、焙烧产生的氮氧化物和粉尘等组分,对于上述组分可采用不同的废气处理技术分别处理。例如,可选用选择性还原(NH_3 -SCR)的处理方式处理焙烧过程产生的含氮氧化物的废气;采用酸/碱吸收的方式处理含部分生产原料的废气;采用催化氧化(Catalytic Oxidation, CO)的方式处理含模板剂分解产物的废气。但正如上述所表明的,如果对不同的工艺废气采取不同的净化处理手段,势必会增大分子筛催化剂的生产成本,因此需要设计一种经济性和实用性综合考量的废气净化处理方法。

[0005] 在已有技术中对分子筛催化剂整个生产流程所产生废气净化处理的研究比较有限,大多数仅仅聚焦于焙烧操作单元产生的废气的处理。专利申请CN10539642A公开了一种分子筛焙烧尾气的处理方法,该专利描述了采用碱液喷淋的方式去除焙烧尾气中 NO_x 的方法。专利申请CN105457443A关注了分子筛焙烧尾气中粉尘、氨物质的去除和余热的回收。

[0006] 因此,仍需要针对分子筛生产的整个流程开发一种兼具经济性和实用性的废气处理方法。

发明内容

[0007] 本发明的目的是为了克服现有技术存在的问题,提供一种催化剂生产废气的处理方法,该方法能够通过归一化方式有效处理催化剂生产过程中各工艺步骤产生的废气,降低生产废气中氮氧化物的含量,降低生产成本且具有可连续操作性。

[0008] 为了实现上述目的,本发明提供一种催化剂生产废气的处理方法,其中,该方法包括以下步骤:

[0009] (a) 将催化剂生产过程中产生的第一催化剂生产废气进行缓冲处理,得到缓冲废气流;

[0010] (b) 将步骤(a)得到的缓冲废气流与催化剂生产过程中产生的第二催化剂生产废气进行汇合,得到总生产废气流;

[0011] (c) 将步骤(b)得到的总生产废气流与空气汇合,得到总气流,其中,总气流的热值为 $100-1300\text{kJ}/\text{Nm}^3$;

[0012] (d) 在净化催化剂存在下,将步骤(c)得到的总气流进行催化净化处理,得到催化净化气流。

[0013] 优选地,步骤(b)中,所述缓冲废气流与第二生产废气的体积流量比为 $100:1-1:1$,进一步优选为 $75:1-10:1$,更进一步优选为 $75:1-30:1$ 。

[0014] 优选地,所述总气流的热值比所述总生产废气流的热值低 $1000-50000\text{kJ}/\text{Nm}^3$,进一步优选低 $5300-10000\text{kJ}/\text{Nm}^3$ 。

[0015] 优选地,步骤(c)中,所述总生产废气流与所述空气的流量体积比为 $1:0.05-100$,进一步优选为 $1:5-50$ 。

[0016] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0017] 本发明提供的方法,将催化剂生产过程中各工艺步骤或工艺处理单元产生的催化剂生产废气分流后汇总,合并为一路气流,避免了现有技术中分步处理的缺陷;优选情况下,第一催化剂生产废气经缓冲处理后,能够控制第一催化剂生产废气中的含水量,进而控制总生产废气流的净化处理效果;进一步地,引入空气作为稀释气体,降低总生产废气流的热量,使其在本发明优选范围内,避免热值过高,造成生成副产物带来二次污染,同时,避免热值过低,无法提供有机物所需热量,有机物无法转化。

[0018] 本发明提供的方法,无需额外引入热源,通过控制反应过程中热值的变化并配合反应条件,在净化尾气中的非甲烷烃类VOCs的同时降低生产废气中氮氧化物的含量,生成氮气,避免空气污染。

[0019] 本发明提供的方法,尤其适用于SAPO分子筛催化剂生产过程中生产废气的处理。

[0020] 本发明提供的方法,节省初期投资成本与占地,整个工艺流程简单,设备结构简洁,能够长期连续稳定运行,节省运行成本。

附图说明

[0021] 图1是本发明的工艺流程示意图。

[0022] 附图标记说明

[0023] 1-第一催化剂生产废气	2-第二催化剂生产废气
[0024] 3-缓冲罐	4-缓冲废气流
[0025] 5-总生产废气流	6-风机
[0026] 7-总气流	8-换热器
[0027] 9-加热器	10-催化净化处理器
[0028] 11-催化净化气流	

具体实施方式

[0029] 在本文中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。

[0030] 本发明中,第一催化剂生产废气的热值和第二催化剂生产废气的热值通过计算法测得,具体测试条件为:测定不同组分的含量后再根据相应组分的标准热值进行计算得到。

[0031] 本发明中,总生产废气流热值通过计算得到,总生产废气流的热值=(缓冲废气流的热值×缓冲废气流的体积流量+第二生产废气的热值×第二催化剂生产废气的体积流量)/(缓冲废气流的体积流量+第二生产废气的体积流量),需要说明的是,第一催化剂生产废气经缓冲处理基本不改变第一催化剂生产废气的热值,因此,将第一催化剂生产废气的热值视为缓冲废气流的热值。

[0032] 本发明中,总气流的热值通过计算得到,总气流的热值=总生产废气流的热值/(空气的体积流量+总生产废气流的体积流量)。

[0033] 本发明中,含水量通过重量测定法测得,具体测试条件为:用五氧化二磷吸收气体中的水分,根据吸收前后的重量差来计算含水量。

[0034] 本发明中,各气流中各组分的含量通过气相色谱法测得,具体测试条件为:将气流通入气相色谱中,根据不同组分的出峰保留时间差异进行定性,通过峰面积与已知浓度的标准样品相比对来计算不同组分的含量。

[0035] 本发明提供一种催化剂生产废气的处理方法,其中,该方法包括以下步骤:

[0036] (a) 将催化剂生产过程中产生的第一催化剂生产废气进行缓冲处理,得到缓冲废气流;

[0037] (b) 将步骤(a)得到的缓冲废气流与催化剂生产过程中产生的第二催化剂生产废气进行汇合,得到总生产废气流;

[0038] (c) 将步骤(b)得到的总生产废气流与空气汇合,得到总气流,其中,总气流的热值为100-1300kJ/Nm³;

[0039] (d) 在净化催化剂存在下,将步骤(c)得到的总气流进行催化净化处理,得到催化净化气流。

[0040] 本发明的发明人在研究中发现,将催化剂生产过程中不同单元产生的生产废气进行汇合得到总生产废气流,引入稀释气体例如空气降低总气流的热量,使得总气流的热值控制在100-1300kJ/Nm³范围内,便于后续催化净化处理尾气中的有机物和氮氧化物的处理。一方面,若热值过大,易发生副反应,生成副产物,造成二次污染;另一方面,若热值过小,反应放热小,无法达到处理有机物所需温度,需额外补充热量,增加生产成本,同时,热值过小,生产废气中有机物如低浓度的C、H化合物含量过低导致反应温度过低,造成有机物去除效果降低。

[0041] 本发明中,对第一催化剂生产废气的热值没有特别限定,该方法尤其适用于处理第一催化剂生产废气热值在本发明限定范围内的催化剂生产废气。优选地,步骤(a)中,所述第一催化剂生产废气的热值为5000-50000kJ/Nm³,进一步优选为5000-10000kJ/Nm³。本发明中,通过第一催化剂生产废气热值控制缓冲废气流的热值,使得缓冲废气流与第二催化

剂生产废气流相匹配,便于生产废气中有机物的去除,提高有机物去除率。

[0042] 本发明中,不同催化剂生产单元得到的生产废气含水量不同。优选地,以第一催化剂生产废气的含量为基准计,所述第一催化剂生产废气的含水量为3.5-10体积%,进一步优选为3.5-5体积%。

[0043] 本发明中,对缓冲处理的条件没有特别限定,只要将第一催化剂生产废气中含水量控制在所需范围内,并且在尽量短的缓冲时间内降低第一催化剂生产废气中的含水量以满足后续处理。优选地,步骤(a)中,所述缓冲处理的条件使得缓冲废气流中含水量为0.5-1.5体积%。

[0044] 本发明中,对第一催化剂生产废气的组成没有特别限定。优选地,步骤(a)中,所述第一催化剂生产废气中含有乙烯、丙烯、乙醇、乙醛和三乙胺中的至少一种。本发明中,对第一催化剂生产废气中各组分的含量没有特别限定。优选情况下,上述组分的总含量在所述第一催化剂生产废气的占比为0.01-10重量%。

[0045] 本发明中,对第二催化剂生产废气的热值没有特别限定,只要满足后续总气流的热值需求即可,本领域技术人员可根据实际需求进行选择。优选地,步骤(b)中,所述第二催化剂生产废气的热值为10-1000kJ/Nm³,进一步优选为500-900kJ/Nm³。

[0046] 本发明中,优选地,步骤(b)中,以第二催化剂生产废气的含量为基准计,所述第二催化剂生产废气的含水量为0.1-3体积%。采用此种优选实施方式的优点为控制总生产废气流的含水量。

[0047] 本发明中,对第二催化剂生产废气的组成没有特别限定。优选地,步骤(b)中,所述第二催化剂生产废气中含有氮氧化物和/或三乙胺。本发明中,对氮氧化物的具体种类没有特别限定,为本领域人员公知的氮氧化物。本发明中,对第二催化剂生产废气中各组分的含量没有特别限定。优选情况下,上述组分的总含量在所述第二催化剂生产废气的占比为0.01-10重量%。

[0048] 本发明中,通过控制缓冲废气流、第二催化剂生产废气流的热值和体积流量比调控总生产废气流的热值,以满足保证废气处理量以及处理效果。优选地,步骤(b)中,所述总生产废气流的热值为5000-50000kJ/Nm³,进一步优选为6000-10000kJ/Nm³。

[0049] 本发明中,优选地,步骤(b)中,以总生产废气流的总量为基准计,所述总生产废气流中氮氧化物的含量为2000-5000mg/m³,优选为2500-3500mg/m³,氧气的含量为0.1-1体积%,优选为0.2-0.5体积%。

[0050] 本发明中,通过缓冲废气流和第二催化剂生产废气的体积流量比控制总生产废气流的热值,为催化剂生产废气中有机物的去除提供热量基础,便于有机物中氮氧化物的去除。优选地,步骤(b)中,所述缓冲废气流与第二催化剂生产废气的体积流量比为100:1-1:1,进一步优选为75:1-10:1,更进一步优选为75:1-30:1。

[0051] 本发明中,优选地,所述总气流的热值比所述总生产废气流的热值低1000-50000kJ/Nm³,优选低5300-10000kJ/Nm³。

[0052] 本发明中,对氧气的具体含量没有特别限定。优选地,步骤(c)中,以总气流的总量为基准计,所述总气流中氧气的含量为10-30体积%,优选为15-21体积%。采用此种优选实施方式的优点为保证后续催化净化反应过程的净化效果。

[0053] 本发明中,优选地,步骤(c)中,总气流的热值为200-900kJ/Nm³。

[0054] 本发明中,优选地,步骤(c)中,所述总生产废气流与所述空气的流量体积比为1:0.05-100,优选为1:5-50。采用此种优选实施方式的优点为保证气流的热值在合适的范围内,以进行后续的催化净化反应。

[0055] 本发明中,对催化净化处理的条件选择范围较宽。优选地,步骤(d)中,所述催化净化处理的条件包括:温度为200-500℃,反应空速为1000-100000h⁻¹;进一步优选地,步骤(d)中,所述催化净化处理的条件包括:温度为250-450℃,反应空速为5000-50000h⁻¹。

[0056] 本发明中,优选地,步骤(d)中,所述净化催化剂包括多孔基底以及负载在多孔基底上的活性组分。采用此种优选实施方式的优点为增大催化剂与气体的接触面积,降低气流的压降。

[0057] 本发明中,对活性组分的具体种类没有特别限定,本领域技术人员可根据实际需求进行选择。优选地,所述活性组分选自第VIII族金属元素、第VIB族金属元素和第IB族金属元素中的至少一种,进一步优选为Co、Ni、Cr、Fe、Mn和Cu中的至少一种,进一步优选为Co、Ni、Fe和Cu中的至少一种。

[0058] 本发明中,优选地,所述多孔基底选自所述多孔基底选自蜂窝状的堇青石材质基底、金属波纹板状基底、多孔陶瓷纤维基底和泡沫陶瓷基底中的至少一种。

[0059] 本发明中,优选地,所述多孔基体的孔隙率为20-60%。

[0060] 本发明中,优选地,所述净化催化剂还包括粘结剂和分子筛。

[0061] 本发明中,优选地,所述粘结剂选自氧化铝、氧化硅和过渡金属氧化物中的至少一种。优选情况下,所述过渡金属氧化物选自氧化锆和/或氧化钛。

[0062] 本发明中,优选地,所述活性组分的粒径D90为50-5000nm。

[0063] 本发明中,优选地,所述分子筛的粒径D90为10-2000nm。

[0064] 本发明中,D90是指有90%数目的颗粒粒径在该数值以下,其通过激光粒度仪测得,具体测试条件为:将颗粒分散在水溶剂中,经过激光粒度分析分散在水中的颗粒的粒径分布,并计算其D90值。

[0065] 本发明中,对净化催化剂中各组分的含量没有特别限定。优选地,以净化催化剂总量为基准计,所述多孔基底的含量为60-80重量%,以氧化物计的活性组分的含量为1-15重量%,所述粘结剂的含量为1-10重量%,所述分子筛的含量为10-20重量%。

[0066] 本发明中,净化催化剂中多孔基底、分子筛、粘结剂的含量通过投料量计算得到,活性组分的含量通过ICP(电感耦合等离子体光谱)分析元素的含量,然后经换算,得到氧化物的含量。

[0067] 本发明中,对净化催化剂的制备方法没有特别限定。根据本发明的一种实施方式,所述净化催化剂的制备方法包括如下步骤:

[0068] S1:将至少部分活性组分前驱体与碱性化合物(优选为氨水)混合后进行第一搅拌,然后进行固液分离、第一干燥和第一焙烧,得到焙烧产物;

[0069] 将焙烧产物和水混合(优选为去离子水)得到浆液A,然后对浆液A进行研磨,得到含有粒径D90为50-5000nm的含纳米粒子的浆液;

[0070] S2:将粒径D90为10-2000nm的分子筛、至少部分活性组分前驱体、分散剂以及粒径D90为10-100nm的粘结剂和步骤S1制得的含纳米粒子的浆混合后进行第二搅拌,得到浆液B;

[0071] S3:将步骤S2制得的浆液B和多孔基底混合得到浆液C,然后对浆液C进行吹扫、第二干燥和第二焙烧,得到净化催化剂。

[0072] 本发明中,活性组分的种类在前述内容已经阐述,在此不再进行赘述。

[0073] 本发明中,优选地,步骤S1和步骤S2中,所述活性组分前驱体各自独立地选自各活性组分的可溶性盐,例如可以为硝酸钴、硝酸镍、硝酸锰和硝酸铜中的至少一种。本发明中,步骤S1和步骤S2中所述活性组分可以相同也可以不同,优选为不同。

[0074] 本发明中,优选地,步骤S1和步骤S2中,所述含活性组分前驱体由含活性组分前驱体的溶液提供,所述含活性组分前驱体的溶液的浓度为0.01-10mol/L。

[0075] 本发明中,优选地,步骤S1中,所述碱性化合物的用量使得混合溶液的pH为8-12。

[0076] 本发明中,对步骤S1第一搅拌的条件没有特别限定。优选地,步骤S1中,所述第一搅拌的时间为1-10h。

[0077] 本发明中,对步骤S1固液分离的方式没有特别限定,可以为本领域常规定义的固体分离方式如过滤。

[0078] 本发明中,优选地,步骤S1中,所述第一焙烧的条件包括:温度为150-600℃,优选为150-500℃,时间为1-10h。

[0079] 本发明中,对步骤S1中水的用量没有特别限定,优选情况下,步骤S1中,水的用量使得浆液A的固含量为5-50wt%。

[0080] 本发明中,步骤S2中,分子筛、粘结剂的具体种类在前述内容已经阐述,在此不再进行赘述。

[0081] 本发明中,对步骤S2中分散剂的种类没有特别限定。优选地,步骤S2中,所述分散剂选自聚丙烯酸铵盐、聚丙烯酸羧酸盐、丙烯酸羟基共聚物、十六烷基三甲基溴化铵、木质素磺酸钠和柠檬酸铵中的至少一种。

[0082] 本发明中,对步骤S2中分散剂的用量没有特别限定,本领域技术人员可根据实际需求进行选择。

[0083] 本发明中,对步骤S2中第二搅拌的条件没有特别限定。优选地,步骤S2中,所述第二搅拌的时间为1-10h。

[0084] 本发明中,步骤S3中,多孔基底的种类和性质在前述内容已经阐述,在此不再进行赘述。

[0085] 本发明中,对步骤S3中吹扫的方式没有特别限定,本领域技术人员可根据实际需求进行选择。

[0086] 本发明中,对步骤S3中第二干燥的条件没有特别限定。优选地,步骤S3中,所述第二干燥的条件包括:温度为60-100℃,时间为10-48h。

[0087] 本发明中,对步骤S3中第二焙烧的条件没有特别限定。优选地,步骤S3中,所述第二焙烧的条件包括:温度为400-600℃,时间为1-10h。

[0088] 本发明中,优选地,所述活性组分前驱体、分子筛、多孔基底、粘结剂的用量使得制得的净化催化剂中,以净化催化剂总量为基准计,所述多孔基底的含量为60-80重量%,以氧化物计的活性组分的含量为1-15重量%,所述粘结剂的含量为1-10重量%,所述分子筛的含量为10-20重量%。

[0089] 根据本发明的一种具体实施方式,本发明前述方法在如图1所示工艺流程进行,第

一催化剂生产废气1经缓冲罐3进行缓冲处理后,得到缓冲废气流4,缓冲废气流4与第二催化剂生产废气2汇合得到总生产废气流5,风机6提供空气,空气与总生产废气流5汇合后得到总气流7,总气流7的热值达到100-1300kJ/Nm³,然后总气流7依次经换热器8和加热器9进入催化净化处理器10进行催化净化处理,得到催化净化气流11。

[0090] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0091] 净化催化剂制备例

[0092] 制备例1

[0093] S1:含纳米粒子浆液的制备:取一定量体积的含有Co(NO₃)₂·6H₂O和Ni(NO₃)₂·6H₂O混合溶液,向浓度为0.4mol/L的Co(NO₃)₂·6H₂O和0.2mol/L的Ni(NO₃)₂·6H₂O混合溶液中逐滴滴加浓度为1mol/L的氨水溶液,当溶液的pH达到8时停止氨水的加入。随后在室温下充分搅拌3h后过滤、洗涤、干燥,并在450℃下焙烧2小时。将焙烧好的粉体用去离子水配成固含量10wt%的浆液共100g,采用高速磨砂机将浆料中纳米粒子的颗粒尺寸磨至D90-800nm,放置备用。

[0094] S2:向步骤S1得到的含纳米粒子的浆料中加入晶粒尺寸为D90-2000nm的ZSM-5分子筛53.3g和一定量的Cu(NO₃)₂·6H₂O,使浆液的固含量达到20wt%且Cu的质量为ZSM-5的5wt%。向上述浆液中加入1wt%(以分子筛用量为基准)的聚丙烯酸铵盐分散剂和固含量为25wt%的Al溶胶53.3g(D90=15nm),继续搅拌1h后放置待用。

[0095] S3:将孔隙率为60%的基底(重量80g)置于步骤S2中得到的含纳米粒子的浆液中,采用压缩空气吹去多余的浆液后,将含有纳米粒子的基底置于烘箱60℃下干燥24h。干燥后在马弗炉中550℃焙烧4h得到催化净化催化剂。测得催化剂的总重为114g,S2得到的浆料的固体上载率为29.8wt%。

[0096] 制备例2

[0097] S1:含纳米粒子浆液的制备:取一定量体积的含有Co(NO₃)₂·6H₂O和Ni(NO₃)₂·6H₂O混合溶液,向浓度为0.4mol/L的Co(NO₃)₂·6H₂O和0.2mol/L的Ni(NO₃)₂·6H₂O混合溶液中逐滴滴加浓度为1mol/L的氨水溶液,当溶液的pH达到7.5时停止氨水的加入。随后在室温下充分搅拌3h后过滤、洗涤、干燥,并在600℃下焙烧2小时。将焙烧好的粉体用去离子水配成固含量10wt%的浆液共100g,采用高速磨砂机将浆料中纳米粒子的颗粒尺寸磨至D90-800nm,放置备用。

[0098] S2:向步骤S1得到的含纳米粒子的浆料中加入晶粒尺寸为D90-500nm的ZSM-5分子筛16.6g和一定量的Cu(NO₃)₂·6H₂O,使浆液的固含量达到20wt%且Cu的质量为ZSM-5的5wt%。向上述浆液中加入1wt%(以分子筛用量为基准)的聚丙烯酸铵盐分散剂和固含量为25wt%的Al溶胶(D90=15nm)22.1g,继续搅拌1h后放置待用。

[0099] S3:将孔隙率为60%的基底(重量60g)置于:步骤S2中得到的含纳米粒子的浆液中,采用压缩空气吹去多余的浆液后,将含有纳米粒子的基底置于烘箱60℃下干燥24h。干燥后在马弗炉中550℃焙烧4h得到催化净化催化剂。测得催化剂的总重为86g,S2得到的浆料的固体上载率为30.2wt%。

[0100] 下述实施例和对比例按照如图1所示工艺流程处理催化剂生产废气,其中,该方法包括以下步骤:

[0101] (a) 将催化剂生产过程中产生的第一催化剂生产废气1于缓冲罐3中进行缓冲处

理,得到缓冲废气流4;

[0102] (b)将步骤(a)得到的缓冲废气流4与催化剂生产过程中产生的第二催化剂生产废气2进行汇合,得到总生产废气流5;

[0103] (c)将步骤(b)得到的总生产废气流5与风机6提供的空气汇合后,得到总气流7;

[0104] (d)在净化催化剂存在下,将步骤(c)得到的总气流7依次经换热器8和加热器9,送入催化净化处理器10进行催化净化处理,得到催化净化气流11。

[0105] 实施例1-7中选用制备例1中的净化催化剂。

[0106] 实施例1-6

[0107] 按照如图1所示工艺流程,各步骤反应参数如表1-3所示,步骤(d)中,催化剂净化处理温度为280℃,反应空速为1000h⁻¹。

[0108] 实施例7

[0109] 按照实施例1的方法,不同的是,缓冲废气流4与第二催化剂生产废气2的体积流量比为5:1,反应条件如表1-3所示。

[0110] 实施例8

[0111] 按照实施例1的方法,不同的是,总生产废气流5与所述空气的流量体积比为1:4,反应条件如表1-3所示。

[0112] 实施例9

[0113] 按照实施例1的方法,不同的是,选用制备例2的净化催化剂,反应条件如表1-3所示。

[0114] 对比例1-2

[0115] 按照实施例1的方法,不同的是,反应条件如表1-3所示。

[0116] 上述实施例和对比例涉及操作参数如表1-3所示,试验连续进行,采集试验5h进行测试,测试条件为:将处理完的气体分别通入气相色谱和红外光谱中,测定催化净化气流中非甲烷总烃和氮氧化物的含量。反应结果如表4所示。

[0117] 表1

	第一催化剂生产废气的热值 (kJ/Nm ³)	第一催化剂生产废气的含水量 (体积%)	缓冲处理时间 (h)	缓冲处理温度 (°C)	缓冲废气流的含水量 (体积%)
实施例 1	6350	3.5	0.005	20	0.5
实施例 2	8810	3.5	0.005	20	0.5
实施例 3	9400	3.5	0.005	20	0.5
实施例 4	7933	8.5	0.005	20	1.0
[0118] 实施例 5	9150	3.5	0.005	20	0.5
实施例 6	42380	3.5	0.005	20	0.5
实施例 7	同实施例 1				
实施例 8	同实施例 1				
实施例 9	同实施例 1				
对比例 1	同实施例 1				
对比例 2	同实施例 1				

[0119] 表2

	第二催化剂生产废气的热值 (kJ/Nm ³)	第二催化剂生产废气的含水量 (体积%)	缓冲废气流与第二生产废气流的体积流量比	总生产废气的热值 (kJ/Nm ³)	总生产废气流中氮氧化物的含量 (mg/m ³)	总生产废气流中氧含量(体积%)
[0120]						

[0121]	实施例 1	560	0.2	75	6274	2500	0.5	
	实施例 2	674	0.2	50	8650	2500	0.5	
	实施例 3	892	0.2	30	9126	3500	0.5	
	实施例 4	775	0.2	50	7792	2500	0.2	
	实施例 5	775	3	50	8985	2500	0.2	
	实施例 6	775	0.2	50	41564	2500	0.2	
	实施例 7	同实施例 1	同实施例 1	5	5385	2000	0.5	
	实施例 8	同实施例 1						
	实施例 9	同实施例 1						
	对比例 1	同实施例 1	同实施例 1	0.1	1086	同实施例 1	0.5	
	对比例 2	同实施例 1	0.5					

[0122] 表3

	总生产废气流与所述空气的流量体积比	总气流的热值 (kJ/Nm ³)	总气流中氮氧化物含量为 (mg/m ³)	总气流中氧气含量为 (体积%)	
[0123]	实施例 1	1: 6	896	357	17
	实施例 2	1: 10	786	227	19
	实施例 3	1: 40	223	85	20
	实施例 4	1: 10	708	227	18
	实施例 5	1: 30	289	81	19
	实施例 6	1:50	815	49	20
	实施例 7	同实施例 1	769	286	同实施例 1
	实施例 8	1: 4	1255	500	17
	实施例 9	同实施例 1			
	对比例 1	1: 10	99	182	19
	对比例 2	1: 0.01	6212	2475	0.21

[0124] 表4

	非甲烷烃含量 (mg/m ³)	氮氧化物含量 (mg/m ³)	
[0125]	实施例 1	12.9	21.8
	实施例 2	20.5	17.2
	实施例 3	23.7	9.6
	实施例 4	33.5	28.9
	实施例 5	12.7	36.3
	实施例 6	10.8	48.2
	实施例 7	51.3	34.5
	实施例 8	10.1	97
	实施例 9	49.7	42.9
	对比例 1	88.9	95.9
	对比例 2	328	201

[0126] 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。

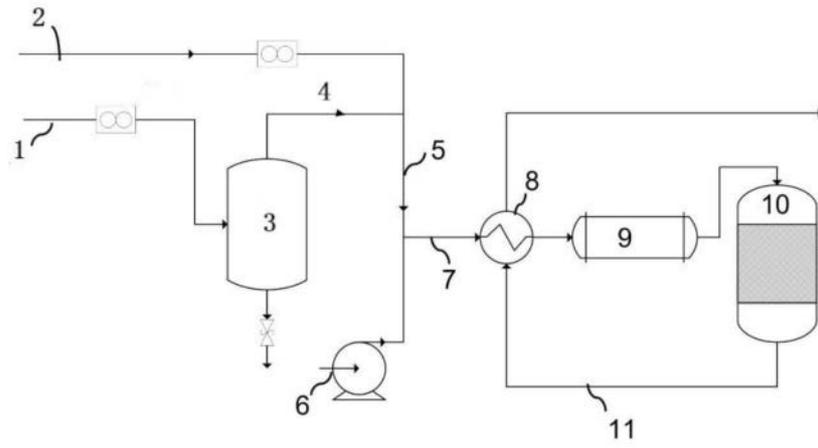


图1