



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101905114 A

(43) 申请公布日 2010.12.08

(21) 申请号 201010247422.0

(22) 申请日 2010.08.07

(71) 申请人 太原市恒远化工环保科技有限公司
地址 030006 山西省太原市亲贤北街民生国际行馆 18 楼

(72) 发明人 王燕萍

(74) 专利代理机构 山西太原科卫专利事务所
14100

代理人 朱源 王瑞玲

(51) Int. Cl.

B01D 53/75 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/78 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

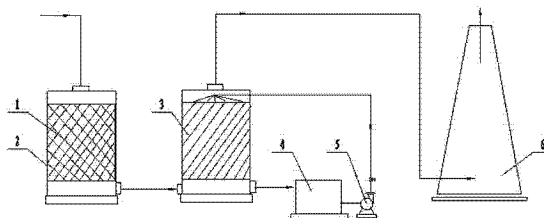
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种含氮氧化物的工业尾气高度净化的方法

(57) 摘要

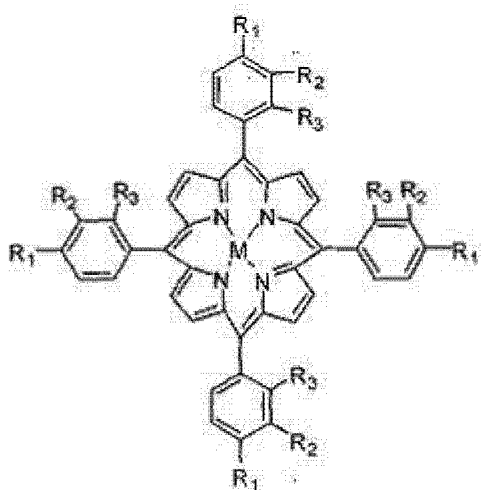
本发明涉及一种工业尾气净化技术,具体为一种含氮氧化物的工业尾气高度净化的方法,解决现有干法或湿法均存在各自不同缺点的问题,含氮氧化物的工业尾气由顶部进入装填有固载金属卟啉催化剂的氧化反应器内,气体中的分子氧被金属卟啉催化剂活化,使一氧化氮气体转化为二氧化氮气体;含有二氧化氮气体的工业尾气经氧化反应器底部进入吸收器底部,与由吸收器顶部进入的稀硝酸进行接触,二氧化氮被吸收生成硝酸,吸收后的工业尾气由吸收器顶部排出。首次将金属卟啉作为含氮氧化物工业废气的氧化催化剂,将气体中分子氧活化,促使一氧化氮快速转化为二氧化氮,提高了氮氧化物的氧化度,然后采用湿法吸收,使得氮氧化物氧化和吸收装置极大缩小。



1. 一种含氮氧化物的工业尾气高度净化的方法,其特征是包括以下步骤:

含氮氧化物的工业尾气由顶部进入装填有固载金属卟啉催化剂(1)的氧化反应器(2)内,气体中的分子氧被金属卟啉催化剂活化,使一氧化氮气体转化为二氧化氮气体;含有二氧化氮气体的工业尾气经氧化反应器(2)底部进入吸收器(3)底部,与由吸收器(3)顶部进入的稀硝酸进行接触,二氧化氮被吸收生成硝酸,吸收后的工业尾气由吸收器(3)顶部排出。

2. 根据权利要求1所述的一种含氮氧化物的工业尾气高度净化的方法,其特征是金属卟啉催化剂的结构式为:



式中:金属原子M可以为过渡金属Co、Cu、Ni、Zn、Ru、Fe、Mn或Cr;结构式中取代基 R_1 , R_2 , R_3 可为氢、烃基、烷氧基、羟基、卤元素、胺基、氨基或硝基。

3. 根据权利要求1或2所述的一种含氮氧化物的工业尾气高度净化的方法,其特征是:金属卟啉催化剂的载体为硅胶、分子筛、氧化铝、沸石、海泡石、多孔陶瓷、聚氯乙烯、聚苯乙烯、甲壳素或纤维素中的任意一种。

4. 根据权利要求1或2所述的一种含氮氧化物的工业尾气高度净化的方法,其特征是:进入氧化反应器的含氮氧化物工业尾气体积含量占反应器总体积的5-21%。

5. 根据权利要求1或2所述的一种含氮氧化物的工业尾气高度净化的方法,其特征是:含氮氧化物工业尾气通过装填固载金属卟啉催化剂的氧化反应器的停留时间为0.1~30 s,通过吸收器的停留时间为0.1~60 s。

一种含氮氧化物的工业尾气高度净化的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种工业尾气净化技术,具体为一种含氮氧化物的工业尾气高度净化的方法。

背景技术

[0002] 硝酸生产和硝酸使用等行业常排放含氮氧化物的工业尾气,这类尾气直接排放不仅对居民身体造成伤害,而且对生态环境严重破坏,是各国重点要治理的污染气体之一。

[0003] 含氮氧化物废气处理方法主要有干法与湿法两大类,干法包括选择性(或非选择性)催化还原法、活性炭吸附法与等离子电子线照射法等。其中,还原法分为催化还原和非催化还原法,专利 200410102301 公开了催化还原法是指在还原剂存在条件下,氮氧化物被氨气还原为氮气。非催化还原是氮氧化物被炭或天然气还原为氮气,专利 99126262.X 公开了一种处理高浓度二氧化氮废气的方法及其设备,采用将液化气与含二氧化氮的气体在专用焚烧炉内进行焚烧的方法对氮氧化物进行还原。吸附法是用硅胶、分子筛、活性炭等吸附剂将废气中氮氧化物吸附,然后用水或碱吸收,吸附剂用量多、设备庞大、再生频率高等,应用不广泛。专利 200680046666 公开了由金属氧化物提供的氧将被负载的金属转化为被负载金属的过氧化形式,一氧化氮易于在室温附近的常温吸附到被负载金属上。专利 200610165556 公开了一种去除氮氧化物的复合吸附剂的制备方法。电子射线法是采用电子线照射燃烧尾气,使尾气中含有的氮氧化物固体微粒子和酸雾混合物,再用电收尘器的方法,该法很少有达到,较少有工业化规模。

[0004] 综上所述,干法适合于低浓度和高温条件处理含氮氧化物尾气,在常温和常压在技术和经济上均无明显的优越性,诸如活性炭、分子筛等由于尾气中存在水分影响效果,湿式吸收法中直接法效果较差,氮氧化物消除率低,远远达不到处理要求。

[0005] 湿法是指在吸收塔中采用水、稀硝酸、碱液吸收氮氧化物,目前常压吸收均不达标。加压吸收条件下,处理后氮氧化物浓度能够达到现行的排放标准,但是其电能消耗大,运行费用高。日本有专利报道采用络合物进行物理吸收,然后解吸浓缩,该法能使氮氧化物达到较低程度,但络合物的再生问题未很好解决,运行成本较高。中国专利 200720090119 公开了一种用于氮氧化物吸收制稀硝酸的氮氧化物吸收制稀硝酸装置,包括多级喷射和多级吸收去除氮氧化物,具有吸收效果好、成本低、不污染环境的优点,但是工艺路线较长,多级喷射后气体压力损降很大。中国专利 200710061515 公开了将含氮氧化物与臭氧发生氧化反应,将氮氧化物全部转化为二氧化氮,但是臭氧发生器电耗和致冷系统增加的成本很高。

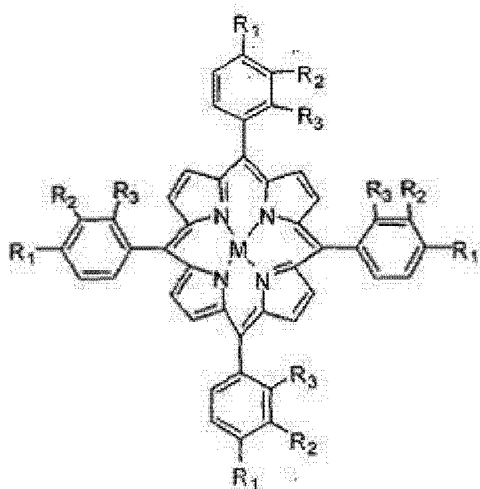
[0006] 湿法吸收处理氮氧化物的装置多采用传统填料塔、泡罩塔、筛板塔或者使用多塔串联吸收,增加吸收容积,但是,处理效果仍不能达到处理要求。湿法吸收氮氧化物其主要问题是一氧化氮吸收的问题,一氧化氮不被碱吸收,也不被酸吸收,尽管不少文献报道采用臭氧等强氧化剂进行氧化后吸收,但处理成本会大大提高,因而限制了其工业应用。

发明内容

[0007] 本发明为了解决现有含氮氧化物工业废气的干法或湿法等处理方法均存在上述各自不同缺点的问题,提供一种含氮氧化物的工业尾气高度净化的方法。

[0008] 本发明是采用如下技术方案实现的:一种含氮氧化物的工业尾气高度净化的方法,包括以下步骤:含氮氧化物的工业尾气由顶部进入装填有固载金属卟啉催化剂的氧化反应器内,气体中的分子氧被金属卟啉催化剂活化,使一氧化氮气体转化为二氧化氮气体;含有二氧化氮气体的工业尾气经氧化反应器底部进入吸收器底部,与由吸收器顶部进入的稀硝酸进行接触,二氧化氮被吸收生成硝酸,吸收后的工业尾气由吸收器顶部排出。所述吸收器可以是填料塔、板式塔、喷淋塔或喷泡塔,均为本领域公知结构,吸收了二氧化氮的吸收液由吸收器底部排出,并储存在贮液槽内,再经循环泵重新泵入吸收器顶部,吸收液重复利用。

[0009] 所述金属卟啉催化剂的结构式为:



式中:金属原子 M 可以为过渡金属 Co、Cu、Ni、Zn、Ru、Fe、Mn 或 Cr;结构式中取代基 R_1 , R_2 , R_3 可为氢、烃基、烷氧基、羟基、卤元素、胺基、氨基或硝基。

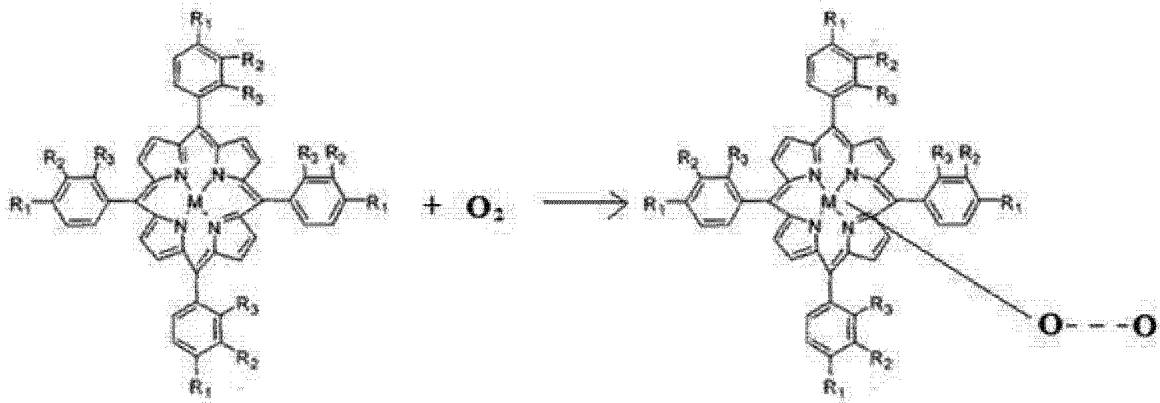
[0010] 所述金属卟啉催化剂的载体为硅胶、分子筛、氧化铝、沸石、海泡石、多孔陶瓷、聚氯乙烯、聚苯乙烯、甲壳素或纤维素中的任意一种。

[0011] 所述进入氧化反应器的含氮氧化物工业尾气体积含量占反应器总体积的 5-21%,以保证分子氧活化时有足够的氧气,提高氧化效率。

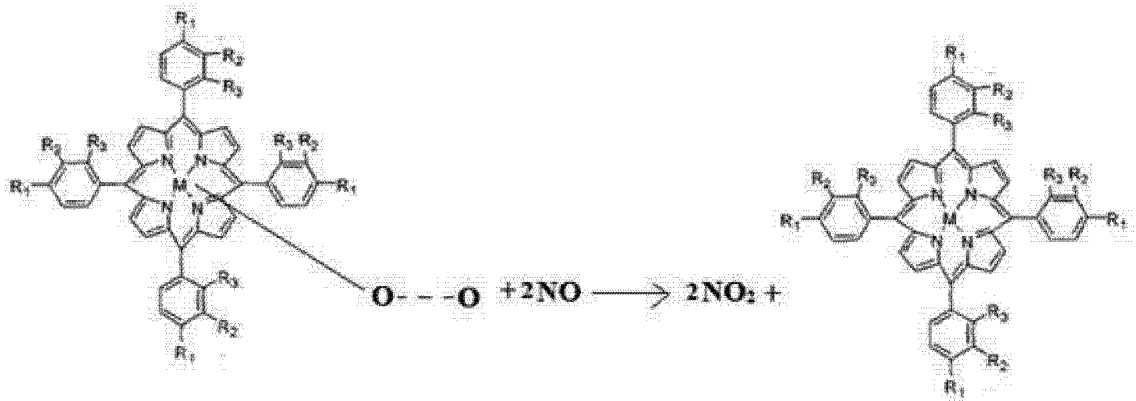
[0012] 所述含氮氧化物工业尾气通过装填固载金属卟啉催化剂的氧化反应器的停留时间为 0.1~30 s,通过吸收器的停留时间为 0.1~60 s,在此时间范围内既能保证一氧化氮的氧化率和二氧化氮的吸收率,又能加快处理周期,降低处理成本。

[0013] 本发明催化氧化和湿法吸收发生如下反应:

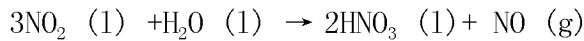
(1) 分子氧活化



(2) 活性氧化一氧化氮



(3) 湿法吸收



本发明针对处理含氮氧化物工业废气的现有技术存在的不足，提出了一种含氮氧化物废气的催化氧化、湿法吸收的高度净化方法，其核心是首次将金属卟啉作为含氮氧化物工业废气的氧化催化剂，将气体中分子氧活化，促使一氧化氮快速转化为二氧化氮，提高了氮氧化物的氧化度，然后采用湿法吸收，使得氮氧化物氧化和吸收装置极大缩小，净化后氮氧化物出口浓度可达到 200mg/m³ 以下。

[0014] 本发明采用氧化催化剂提高氧化速率，缩短氧化时间，氧化吸收系统设计紧凑，操作简便，占地面积小，操作弹性大，使用与维护成本低，可大幅度降低处理成本。

附图说明

[0015] 图 1 为本发明的工艺流程图；

图中：1- 金属卟啉催化剂；2- 氧化反应器；3- 吸收器；4- 贮液槽；5- 循环泵；6- 排气筒。

具体实施方式

[0016] 实施例 1：工业尾气处理量为 3000m³/h，氮氧化物进口浓度 1000mg/m³

一种含氮氧化物的工业尾气高度净化的方法，如图 1 所示，包括以下步骤：含氮氧化物的工业尾气由顶部进入装填有固载金属卟啉催化剂 1 的氧化反应器 2 内，进入氧化反应器的含氮氧化物工业尾气体积含量占反应器总体积的 5%。固载金属卟啉催化剂的金属原子 M

可以为过渡金属 Co 或 Cu, 结构式中取代基 R_1 , R_2 , R_3 可为氢, 载体为硅胶或分子筛; 含氮氧化物工业尾气通过装填固载金属卟啉催化剂的氧化反应器的停留时间为 0.1 s, 气体中的分子氧被金属卟啉催化剂活化, 使一氧化氮气体转化为二氧化氮气体; 含有二氧化氮气体的工业尾气经氧化反应器 2 底部进入吸收器 3 底部, 停留时间为 60s, 与由吸收器 3 顶部进入的稀硝酸进行接触, 二氧化氮被吸收生成硝酸, 吸收后的工业尾气由吸收器 3 顶部排出, 排至排气筒, 净化后氮氧化物出口浓度可达到 200 mg/m^3 以下。吸收温度为 20°C , 吸收压力为 1atm, 气体达到 GB16297-1996 一级排放标准。

[0017] 实施例 2: 工业尾气处理量为 $5000\text{m}^3/\text{h}$, 氮氧化物进口浓度 5000mg/m^3

一种含氮氧化物的工业尾气高度净化的方法, 如图 1 所示, 包括以下步骤: 含氮氧化物的工业尾气由顶部进入装填有固载金属卟啉催化剂 1 的氧化反应器 2 内, 进入氧化反应器的含氮氧化物工业尾气体积含量占反应器总体积的 5-21%。固载金属卟啉催化剂的金属原子 M 可以为过渡金属 Ni 或 Zn, 结构式中取代基 R_1 , R_2 , R_3 可为烷氧基或羟基, 载体为沸石或海泡石或多孔陶瓷; 含氮氧化物工业尾气通过装填固载金属卟啉催化剂的氧化反应器的停留时间为 30s, 气体中的分子氧被金属卟啉催化剂活化, 使一氧化氮气体转化为二氧化氮气体; 含有二氧化氮气体的工业尾气经氧化反应器 2 底部进入吸收器 3 底部, 停留时间为 0.1s, 与由吸收器 3 顶部进入的稀硝酸进行接触, 二氧化氮被吸收生成硝酸, 吸收后的工业尾气由吸收器 3 顶部排出, 排至排气筒。净化后氮氧化物出口浓度可达到 150 mg/m^3 以下。吸收温度为 20°C , 吸收压力为 1atm, 气体达到 GB16297-1996 一级排放标准。

[0018] 实施例 3: 工业尾气处理量为 $10000\text{m}^3/\text{h}$, 氮氧化物进口浓度 6000mg/m^3

一种含氮氧化物的工业尾气高度净化的方法, 如图 1 所示, 包括以下步骤: 含氮氧化物的工业尾气由顶部进入装填有固载金属卟啉催化剂 1 的氧化反应器 2 内, 进入氧化反应器的含氮氧化物工业尾气体积含量占反应器总体积的 5-21%。固载金属卟啉催化剂的金属原子 M 可以为过渡金属 Fe 或 Mn, 结构式中取代基 R_1 , R_2 , R_3 可为烷基, 载体为聚氯乙烯或聚苯乙烯; 含氮氧化物工业尾气通过装填固载金属卟啉催化剂的氧化反应器的停留时间为 20s, 气体中的分子氧被金属卟啉催化剂活化, 使一氧化氮气体转化为二氧化氮气体; 含有二氧化氮气体的工业尾气经氧化反应器 2 底部进入吸收器 3 底部, 停留时间为 35s, 与由吸收器 3 顶部进入的稀硝酸进行接触, 二氧化氮被吸收生成硝酸, 吸收后的工业尾气由吸收器 3 顶部排出, 排至排气筒。净化后氮氧化物出口浓度可达到 100mg/m^3 以下。吸收温度为 20°C , 吸收压力为 1atm, 气体达到 GB16297-1996 一级排放标准。

[0019] 实施例 4: 工业尾气处理量为 $8000\text{m}^3/\text{h}$, 氮氧化物进口浓度 4000mg/m^3

一种含氮氧化物的工业尾气高度净化的方法, 如图 1 所示, 包括以下步骤: 含氮氧化物的工业尾气由顶部进入装填有固载金属卟啉催化剂 1 的氧化反应器 2 内, 进入氧化反应器的含氮氧化物工业尾气体积含量占反应器总体积的 5-21%。固载金属卟啉催化剂的金属原子 M 可以为过渡金属 Cr, 结构式中取代基 R_1 , R_2 , R_3 可为胺基、氨基或硝基, 载体为甲壳素或纤维素; 含氮氧化物工业尾气通过装填固载金属卟啉催化剂的氧化反应器的停留时间为 15 s, 气体中的分子氧被金属卟啉催化剂活化, 使一氧化氮气体转化为二氧化氮气体; 含有二氧化氮气体的工业尾气经氧化反应器 2 底部进入吸收器 3 底部, 停留时间为 45 s, 与由吸收器 3 顶部进入的稀硝酸进行接触, 二氧化氮被吸收生成硝酸, 吸收后的工业尾气由吸收器 3 顶部排出, 排至排气筒。净化后氮氧化物出口浓度可达到 150 mg/m^3 以下。吸收温度

为 20℃,吸收压力为 1atm,气体达到 GB16297-1996 一级排放标准。

[0020] 实施例 5 :工业尾气处理量为 3000m³/h,氮氧化物进口浓度 1000mg/m³

一种含氮氧化物的工业尾气高度净化的方法,如图 1 所示,包括以下步骤:含氮氧化物的工业尾气由顶部进入装填有固载金属卟啉催化剂 1 的氧化反应器 2 内,进入氧化反应器的含氮氧化物工业尾气体积含量占反应器总体积的 5-21%。固载金属卟啉催化剂的金属原子 M 可以为过渡金属 Ru,结构式中取代基 R₁,R₂,R₃ 可为卤元素,载体为氧化铝;含氮氧化物工业尾气通过装填固载金属卟啉催化剂的氧化反应器的停留时间为 8s,气体中的分子氧被金属卟啉催化剂活化,使一氧化氮气体转化为二氧化氮气体;含有二氧化氮气体的工业尾气经氧化反应器 2 底部进入吸收器 3 底部,停留时间为 20 s,与由吸收器 3 顶部进入的稀硝酸进行接触,二氧化氮被吸收生成硝酸,吸收后的工业尾气由吸收器 3 顶部排出,排至排气筒。净化后氮氧化物出口浓度可达到 200 mg/m³ 以下。吸收温度为 20℃,吸收压力为 1atm,气体达到 GB16297-1996 一级排放标准。

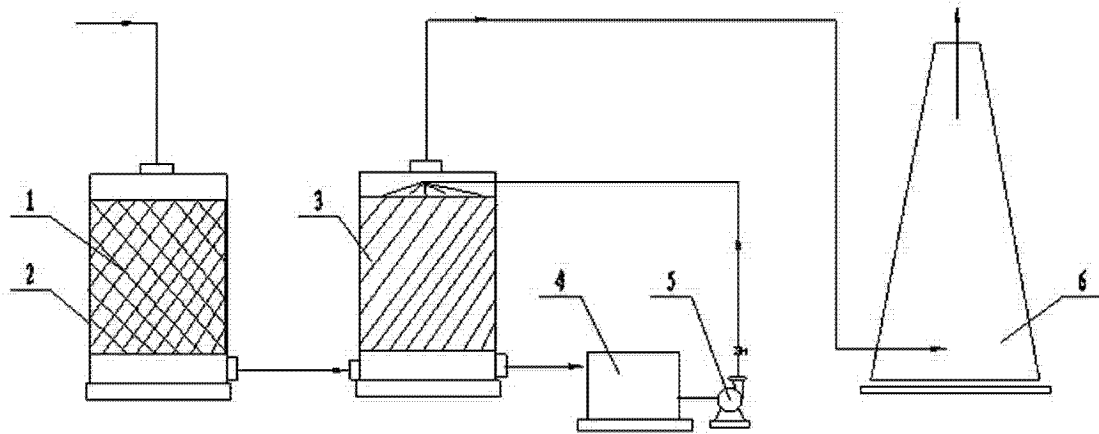


图 1