



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109715269 B

(45) 授权公告日 2022.03.08

(21) 申请号 201780010197.9

(72) 发明人 黄立维 黄华丽

(22) 申请日 2017.10.13

(51) Int. Cl.

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109715269 A

B01D 53/81 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.05.03

B01D 53/72 (2006.01)

(66) 本国优先权数据

B01D 53/60 (2006.01)

201610901765.1 2016.10.14 CN

B01D 53/62 (2006.01)

201610901763.2 2016.10.14 CN

B01D 53/14 (2006.01)

201610906056.2 2016.10.17 CN

B01D 53/86 (2006.01)

201610906058.1 2016.10.17 CN

201610922408.3 2016.10.20 CN

201610939180.9 2016.10.24 CN

201710019937.7 2017.01.03 CN

(56) 对比文件

CN 102649077 A, 2012.08.29

CN 205495335 U, 2016.08.24

CN 105498796 A, 2016.04.20

CN 105327704 A, 2016.02.17

CN 105148927 A, 2015.12.16

CN 102824836 A, 2012.12.19

CN 1919447 A, 2007.02.28

JP 2003284918 A, 2003.10.07

JP 特开平9-10555 A, 1997.01.14

JP H08266859 A, 1996.10.15

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.09.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2017/106121 2017.10.13

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/068765 ZH 2018.04.19

审查员 孟东

(73) 专利权人 黄华丽
地址 310012 浙江省杭州市西湖区嘉绿苑
西11-1-302室

权利要求书1页 说明书17页 附图2页

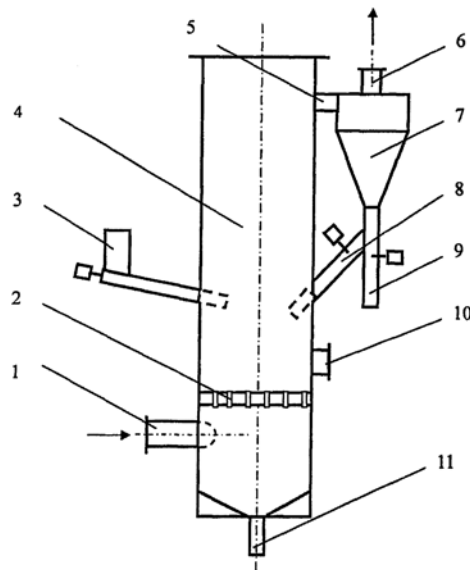
(54) 发明名称

一种在60~500℃温度范围内吸附除去气流中的氮氧化物的有害气体净化剂

(57) 摘要

一种在60~500℃温度范围内吸附除去气流中的氮氧化物的有害气体净化剂,所述净化剂的制备方法是把物料U、物料V和水混合反应后的产物,经干燥和活化后,制得的固体产物;其中,物料U为L组分,所述的L组分为铁、锰、钴或铜的硫酸盐、氯化物、碳酸盐中的至少一种;物料V为B组分或F组分,所述的B组分为钠、钾或锂的氢氧化物或碳酸盐中的至少一种,所述的F组分为钙、钡或镁的氧化物、氢氧化物或碳酸盐中的至少一种。

CN 109715269 B



1. 一种在60~500℃温度范围内吸附除去气流中的氮氧化物的有害气体净化剂,其特征在于:

所述净化剂的制备方法是把物料U、物料V和水混合反应后的产物,经干燥和活化后,制得的固体产物;其中,

物料U为L组分,所述的L组分为铁、锰、钴或铜的硫酸盐、氯化物、碳酸盐中的至少一种;

物料V为B组分或F组分,所述的B组分为钠、钾或锂的氢氧化物或碳酸盐中的至少一种,所述的F组分为钙、钡或镁的氧化物、氢氧化物或碳酸盐中的至少一种;

所述净化剂的制备方法包括:

(1) 把物料U、物料V和水在混合反应器内进行混合反应;所述物料U与物料V的摩尔投加量比为1:0.1~1:10,所述水的摩尔加入量为所述物料U与物料V之和的1到20倍;

(2) 把混合反应得到的产物成型制成颗粒,或制成球、板或蜂窝陶瓷形状,或负载在通用催化剂载体上;

(3) 把成型后的产物进行干燥,干燥温度为40℃以上;

(4) 把干燥后的产物进行活化,活化温度100℃以上。

2. 根据权利要求1所述的净化剂,其特征在于,

所述的L组分为硫酸亚铁、氯化亚铁、碳酸亚铁中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的净化剂,其特征在于,

所述的L组分为氯化钴、氯化锰、氯化铜中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的净化剂,其特征在于,

在干燥工艺前加入一定量的成型剂,所述成型剂包括硅酸钙、硅酸镁、硅酸铝中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的净化剂,其特征在于,

在干燥工艺前加入溶剂,所述溶剂包括丙酮、丁酮、乙醇、丙醇中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的净化剂,其特征在于,

在惰性气体或空气或在还原剂存在下进行活化。

7. 根据权利要求6所述的净化剂,其特征在于,

所述还原剂包括氢气、甲烷、甲醛、氨和一氧化碳中的至少一种。

一种在60~500℃温度范围内吸附除去气流中的氮氧化物的 有害气体净化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有害气体净化剂及其制备和净化方法,属于大气污染控制和相关环境保护技术领域。

背景技术

[0002] 人类活动产生的氮氧化物(NO_x ,主要包括 NO 和 NO_2)和二氧化硫(SO_2)等有害气体,其中由燃料燃烧产生的占很大部分,其次是硝酸生产、化工制药的硝化反应、金属表面和半导体处理等工业过程。氮氧化物和二氧化硫对人体有致毒作用,大量的氮氧化物和二氧化硫排放还是引起大气光化学雾和酸雨的主要原因之一。统计数据表明我国城市酸雨中氮氧化物的贡献在不断增加,近年来,国家新制定了一些新法律、法规,对氮氧化物和二氧化硫,特别是火电等燃烧过程排放的相关污染物作出了更加严格的控制和减排规定。

[0003] 一般地,火力发电厂等以化石燃料燃烧产生的烟气中的氮氧化物浓度约为几百到几千ppm,其中90%以上是一氧化氮。目前选择性催化转化法(SCR)是目前治理化石燃料烟气或尾气中 NO_x 的主要手段之一,但催化剂对运行条件要求严格,需要氨或尿素等作为还原剂,气流中含有硫化物和粉尘等对催化剂的寿命影响很大,特别是对以煤为燃料的火电厂的运行费用很高;湿法是采用各种液体对 NO_x 进行吸收,是低温排放源的主要治理方法,但对含一氧化氮较多的废气,由于一氧化氮在溶液中的溶解度很小,吸收效率较低,如采用氧化或还原吸收的方法,需消耗相关的药剂,运行费用高。

[0004] 汽车和船舶等采用内燃机作为动力的尾气排放的氮氧化物、二氧化硫、一氧化碳和碳氢化合物等有害物质是大气雾霾的主要成因之一。随着汽车保有量越来越多,由此引起的大气污染问题越来越严重,特别是采用柴油内燃机作为动力的尾气所排放的氮氧化物等污染物的治理难度大、成本高。目前处理技术也都集中在氮氧化物的催化还原。因此,研究开发新型燃料燃烧烟气或尾气中氮氧化物等有害气体的净化技术,是工业应用中急需解决的问题。

[0005] 本发明目的是提供一种有害气体净化剂及其制备和净化方法,用于从气流中分别或同时去除氮氧化物、二氧化硫、一氧化碳和碳氢化合物VOCs等有害气体。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的首要技术问题是提供一种有害气体净化剂(以下简称净化剂)及其制备方法,用于从气流中分别或同时去除氮氧化物、二氧化硫、一氧化碳和碳氢化合物VOCs等有害气体,具有活性高,去除效率高的特点。本发明所要解决的另一个技术问题是提供上述净化剂的净化方法和装置,具有操作简单、处理效率高、处理量大和运行费用低的特点。

[0007] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案为:一种净化剂,所述净化剂包括A组分铁、钴、锰或铜的一种或任意二种及以上元素;B组分羟基或水的一种或二种;C组分钠、

钾、锂、钙、钡或镁的一种或任意两种及以上元素；D组分硫酸根、氯或碳酸根的一种或任意二种及以上；或E组分氧组成的固体化合物或混合化合物，所述的E组分氧不包含硫酸根、碳酸根、羟基和水中的氧，其中各组分的质量百分比为A组分4-96%，B组分1-75%，C组分1-75%，D组分1-75%，E组分0-35%。其中，脱除氮氧化物起主要作用的是化合物中含有的铁或锰或钴或铜元素及其羟基化合物或和氧化物或相应复合化合物，钠、钾和锂随物料投加时带入，对净化有害物净化可以起一定的催化作用，钙、钡和镁及其氧化物或羟基化合物或相关盐等可作为成型剂和吸附有害物的成分，所述的氧包含金属氧化物中的氧和氧基化合物中的氧。

[0008] 一种所述的净化剂的制备方法，其特征是把物料A、物料B和水（所述的A为带结晶水固体时，可不加水或少加水，下同）按一定比例在混合反应器中混合，这个过程所述的物料A、B和水发生反应（视不同物料可适当加热以加快反应），上述混合反应过程一般为放热过程，使物料有一定的升温。待反应完毕后，把所得到的产物进行干燥和活化，得到的固体产物即为本发明所述的一种净化剂。所述物料中，物料A是亚铁(II)或铁(III)、锰(II)、钴(II)、铜(I)或铜(II)的硫酸盐、氯化物(盐酸盐)、碳酸盐、硝酸盐或亚硝酸盐、有机酸盐的一种或任意二种及以上物料组合，主要有硫酸亚铁和硫酸铁、氯化亚铁和氯化铁、碳酸亚铁和碳酸铁、硝酸亚铁和硝酸铁、醋酸亚铁和醋酸铁、硫酸锰、氯化锰、碳酸锰、硝酸锰、醋酸锰、硫酸钴、氯化钴、碳酸钴、硝酸钴、醋酸钴、硫酸铜、氯化铜、碳酸铜、硝酸铜和醋酸铜等。所述的物料A也可以是所述盐相应的包括碱式或酸式或复式盐以及聚合物或配位化合物等相关衍生化合物的一种或任意二种及以上物料组合，主要有硫酸亚铁铵或氯化亚铁铵或碱式(又称聚合)硫酸铁或碱式(又称聚合)氯化铁或氧基碱式硫酸铁或硫酸铁铵、硫酸亚铜或氯化亚铜或碱式硫酸铜或碱式氯化铜或硫酸铜铵或氯化铜铵、碱式硫酸锰或碱式氯化锰或硫酸锰铵或氯化锰铵、碱式硫酸钴或碱式氯化钴或硫酸钴铵或氯化钴铵、聚合硫酸铝铁或聚合氯化铝铁、硫酸铁钾、碳酸氢亚铁和硫酸四氨合铜等。物料A优选相关的硫酸盐、氯化物和碳酸盐及其相关的衍生物。物料B是碱或碱性物质或相关衍生物的一种或任意二种及以上物料组合，主要有碱金属的氢氧化物和碳酸盐，碱土金属的氢氧化物、氧化物和碳酸盐、以及相关的酸式盐、碱式盐、复式盐、聚合化合物、配位化合物和氢氧化铵(氨水)等。所述的氢氧化物主要有氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化镁和氨水，所述的氧化物主要有氧化钙、氧化钡和氧化镁，所述的碳酸盐主要有碳酸钠或碳酸氢钠、碳酸钾或碳酸氢钾、碳酸锂或碳酸氢锂、碳酸钙或碳酸氢钙或碱式碳酸钙、碳酸钡或碳酸氢钡、碳酸镁或碳酸氢镁或碱式碳酸镁、碳酸铵或碳酸氢铵或碳酸铝镁等。物料B优选碱金属的氢氧化物和碳酸盐、碱土金属的氢氧化物和氧化物，物料B采用氨水或铵盐时，因相应物料加热易分解，一般应与物料B中其他化合物或成型剂一同使用。

[0009] 本发明所述的干燥可采用加热方式，加热温度一般为40℃以上，优选60℃-450℃，最高温度可同活化温度，在负压或抽真空条件下加热，加热时间可短些，一般干燥脱水后使物料中的分离水分达到约10%以下。所述的活化是在一定温度下进行，一般为100℃以上，优选150℃-750℃，最高可达1200℃以上，具体可视物料种类而定，一般物料中含有铁和钴元素的，活化温度可以高一些，以锰或铜元素为主的净化剂的活化温度可低一些。通常碱金属和碱土金属的硫酸盐分解温度高于活化温度，物料中含有氯化物、碳酸盐、铵盐或硝酸盐的产物的活化温度可以超过所述盐的分解温度，相应的盐分解后转化为氧化物。干燥和活

化可同时一步进行,也可分步进行,效果相当。也可以把所述的产物预先压制成型后再进行干燥和活化,可添加一定量的成型剂,如所述产物含水较多不易成型时,添加一定量的成型剂后,经初步干燥后(一般水分在15-30%左右)再压制成型,制成蜂窝、板或颗粒等所需各种形状后,再进一步干燥和活化。干燥和活化可以在空气或氮气等惰性气体或负压下进行,也可在还原剂存在条件下的活化,以减少产物中低价态金属的氧化,还原剂主要有氢气、甲烷等碳氢化合物、甲醛等碳氢氧化合物、氨、一氧化碳和一氧化氮等,效果大体相当。在所述产物的活化过程中,使产物整体达到所设温度后,并保持一段时间,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为一种本发明所述的净化剂,所述还原剂的加入量没有特殊要求,还原剂量少,活化时间就长些。加热可采用电炉、导热介质、电磁和微波等多种加热手段,效果相当。

[0010] 根据所述一种净化剂的制备方法,其特征是把物料A的硫酸盐或氯化物或碳酸盐的一种或二种及以上组合、物料B中的氢氧化钠或氢氧化钾或氢氧化锂的一种或二种及以上组合和水混合后反应得到的产物,经干燥和活化后制得,采用不同物料B的效果大体相当。一般以物料A适当过量为好。如物料中所述的氢氧化物过量时,未参加反应的氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂在加热和活化温度较高时,易发生熔融现象,其中,氢氧化锂熔点最高,氢氧化钾其次,氢氧化钠最低,物料熔融对制得的净化剂性能的影响不大。

[0011] 根据所述一种净化剂的制备方法,其特征是把物料A的硫酸盐或氯化物或碳酸盐的一种或二种及以上组合、物料B中的氢氧化钙、氧化钙、氢氧化钡、氧化钡、氢氧化镁和氧化镁的一种或任意二种及以上组合物料和水混合后反应得到的产物,经干燥和活化后制得,所制得的净化剂中以采用物料B中钙和钡的化合物作为物料的效果为好。

[0012] 根据所述一种净化剂的制备方法,其特征是把物料A的硫酸盐或氯化物或碳酸盐的一种或二种及以上组合、物料B中的氢氧化钠或氢氧化钾或氢氧化锂或氢氧化铵的一种或二种及以上组合、物料B中的氢氧化钙、氧化钙、氢氧化钡、氧化钡、氢氧化镁和氧化镁的一种或任意二种及以上组合和水混合后反应得到的产物,经干燥和活化后制得。

[0013] 本发明所述的物料A和物料B的反应摩尔配比约为1:0.5-1:3,具体因所述的物料的金属价数不同而有所变化。实际物料的投加摩尔比无特殊要求,一般为1:0.1以上,优选1:0.3-1:10。

[0014] 本发明所述净化剂的制备方法中,所述的物料A也可以是所述盐相应的包括碱式或酸式或复式盐以及聚合物或配位化合物等的相关衍生化合物的一种或任意二种及以上物料组合物,主要有硫酸亚铁铵、氯化亚铁铵、碱式硫酸铁、碱式氯化铁、氧基碱式硫酸铁、硫酸铁铵、硫酸亚铜、氯化亚铜、碱式硫酸铜、碱式氯化铜、硫酸铜铵、氯化铜铵、碱式硫酸锰、碱式氯化锰、硫酸锰铵、氯化锰铵、碱式硫酸钴、碱式氯化钴、硫酸钴铵、氯化钴铵、聚合硫酸铁铝、聚合氯化铝铁、硫酸铁钾、碳酸氢亚铁和硫酸四氨合铜等,其中采用酸式盐作为物料时,对应碱性物料B的用量应适当加大,或与其他碱性物料配合使用。按上述方法制备,所得产物的效果与前述采用物料A为相关的盐的产物大体相当。

[0015] 本发明所述净化剂的制备方法中,所述的物料B也可用相应的碳酸盐替代,包括酸式或碱式或复式碳酸盐以及聚合物和配位化合物,如碳酸钠或碳酸氢钠、碳酸钾或碳酸氢钾、碳酸锂或碳酸氢锂、碳酸钙或碳酸氢钙或碱式碳酸钙、碳酸钡或碳酸氢钡、碳酸镁或碳酸氢镁或碱式碳酸镁、碳酸铵或碳酸氢铵等。制备方法同前述,其中物料B采用酸式盐时,应

与其他碱性物料配合使用,或与物料A中的碱式盐配对使用。所述的碳酸盐中除水溶性较好和强碱性的碳酸钠和碳酸钾等碳酸盐外,其他不溶性的碳酸盐与物料A反应的效果要差一些。

[0016] 本发明所述净化剂的制备方法,也可由所述物料A的金属元素铁或锰或钴或铜的氢氧化物以及相关的配位化合物,包括氢氧化亚铁、氢氧化铁、氢氧化锰(II)、氢氧化钴(II)、氢氧化铜、氢氧化亚铜、氢氧化四氨合铜和氢氧化四氨合钴等的一种或任意两种及以上物料组合,与物料B的金属元素钠或钾或锂或钙或钡或镁的硫酸盐、氯化物、碳酸盐以及相应的酸式或碱式或复式盐或聚合物或配位化合物等物料的一种或任意两种及以上物料组合,与水和成型剂(或)混合制备得到。所述的硫酸盐包括硫酸钠、硫酸钾、硫酸锂、硫酸钙、硫酸钡和硫酸镁,所述氯化物包括氯化钠、氯化钾、氯化锂、氯化钙、氯化钡和氯化镁,所述的碳酸盐包括碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、碳酸钙、碳酸钡和碳酸镁等,所述的酸式或碱式或复式盐和聚合化合物主要有硫酸氢钠、硫酸氢钾、硫酸氢锂、硫酸氢钙、硫酸氢钡和硫酸氢镁,碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢锂、碳酸氢钙、碳酸氢钡和碳酸氢镁,碱式碳酸钙、碱式碳酸镁和硫酸铁钾等。所述物料A的金属元素的氢氧化物以及相关的配位化合物物料与上述硫酸盐、氯化物、碳酸盐以及相应的酸式或碱式或复式盐或聚合物或配位化合物等物料的投加量以物料中的各组分摩尔比计算时,同前述物料A和物料B的投加摩尔配比,所述物料B的金属盐采用酸式盐时一般也应与碱或碱性物料配合使用,其他制备工艺同前述,经干燥和活化后制得。其中,得到的净化剂的净化效果与上述以相应的物料A和B制备的净化剂效果稍差一些,所述物料为带结晶水固体时,可不加水或少加水。

[0017] 所述物料A的金属元素铁或锰或钴或铜的氢氧化物也可由相应的碳酸盐或碱式碳酸盐或碱式硫酸盐或碱式氯化物替代,包括碳酸亚铁、碳酸铁、碳酸锰、碳酸钴、碱式碳酸钴、碳酸铜、碱式碳酸铜、碱式硫酸铁或聚合氯化铁、氧基碱式硫酸铁、碱式硫酸铜或碱式氯化铜、碱式硫酸锰或碱式氯化锰、碱式硫酸钴和碱式氯化钴等物料,其他制备工艺同前述。所制得的净化剂的净化效果与上述制备得到的净化剂效果大体相当。

[0018] 本发明所述的净化剂的制备方法中,所述各物料可由相关物料的组合替代。所述的物料A的各类盐或氢氧化物可由相应金属或其氧化物或盐(包括有机和无机)等与盐酸、硫酸和碱等溶液配比替代,如硫酸亚铁或可由铁或氧化亚铁或硫化亚铁和稀硫酸反应制得;氯化锰可由锰的氧化物与盐酸反应制得;氯化铁可由磷酸铁与盐酸反应得到,再加入氢氧化钙,滤去清水层,可得到氢氧化铁;物料B中的碱金属氢氧化物也可由相应的金属氧化物与水反应得到,碱土金属氧化物可由其相应碳酸盐等化合物分解得到。以上各物料的组合替代相应物料后所制得的净化剂的效果同前述制备方法。

[0019] 本发明所述的净化剂的制备方法中,所述的同一类物料可以混合或组合配合使用,所得产物的效果大体相当。本发明所述的净化剂的制备过程中,所述加入的水的主要作用使物料能够湿润,物料之间充分混合和反应即可,加入量无特殊要求,一般为所述物料总量的1到20倍(摩尔比),优选3-10倍,加入水量多,干燥脱水过程就能耗大,物料为带结晶水固体时,可不加水或少加水。

[0020] 本发明所述净化剂的制备方法中,物料B为氨水时,混合反应在水溶液液相进行;采用物料A为有机酸盐、硝酸盐或亚硝酸盐固体时,应把物料A先溶解于水后再混合,得到物料A的金属氢氧化物固体沉淀物,滤去清水层(也可经多次洗涤),去除溶液中铵、硝酸根、

亚硝酸根、醋酸根等及相关离子后,再加入成型剂混合后,按前述的制备工艺,进行干燥和活化,也可以制得本发明所述的净化剂。采用其他物料时,也可以把所述的物料(如碳酸盐)先溶解于水后,按上述过程制备,所得净化剂的效果同前述的制备方法。

[0021] 本发明所述净化剂的制备过程中,在物料中均可投加一定量的成型剂,所述的成型剂包括物料 B中的碱土金属的氧化物、氢氧化物、硫酸盐和碳酸盐及所有相关的衍生物(含酸式或碱式或聚合化合物或复盐或配位化合物等),还有黏土和硅酸盐(如硅酸钙、硅酸镁或硅酸铝等)等相关物料的一种或二种及以上组合,主要目的是吸收产物中水分和易于成型,并可起辅助吸附作用。成型剂的投加方式可与各物料同时加入,也可在所述物料混合反应中和反应后,干燥和活化前加入,效果相当,投加量视需要而定,一般为物料总体积的1-85%,其他制备工艺基本同前述。可以把所述的净化剂预制成型后,制成如球、板或蜂窝陶瓷等形状,其制备工艺类似于工业催化剂或吸附剂的制备,具体可参看相关化工手册。

[0022] 本发明所述净化剂的制备过程中,也可以在物料中加入与物料A中的铁、锰、钴、铜元素的金属或其氧化物的一种或任意两种及以上物料组合作为配合剂,所述配合剂占净化剂的总质量含量一般为95%以下,所述配合剂在净化剂制备过程中一般不参加反应,在去除气流中有害气体过程中能起到一定的催化作用。其中,以添加相关物料的氧化物的效果为好。

[0023] 本发明所述的净化剂的制备过程中,也可在物料干燥脱水和活化工艺前加入一定量的有机溶剂,主要有丙酮、丁酮、乙醇或丙醇等,加入量无特殊要求,体积比一般为1:1以下,搅拌混合,加热后所述的溶剂挥发,能增加所述净化剂的比表面积,提高净化剂的净化效率。

[0024] 本发明所述净化剂的制备过程中,也可以在物料中添加少量过渡元素氧化物如二氧化钛、三氧化钨、五氧化二钒、稀土或钨、铂等贵金属作为催化助剂,过渡金属氧化物或稀土质量含量一般为10%以下,贵金属一般为0.5%以下,以促进气流中的氮氧化物、二氧化硫、一氧化碳和VOCs等有害物的吸附和转化,这些金属氧化物或贵金属的效果大体相当。

[0025] 本发明所述净化剂的制备过程中,也可以把净化剂负载在氧化铝颗粒、蜂窝陶瓷等通用催化剂的载体上,制备工艺也类同相关催化剂的制备,具体可参看相关化工手册。

[0026] 本发明所述净化剂的净化方法是把上述制备方法得到的净化剂导入气-固反应器净化装置,在净化装置内,气流中分别和同时含有的氮氧化物、二氧化硫、一氧化碳和VOCs等有害物与所述的净化剂发生吸附、吸收和氧化还原等各种反应而被去除,从而达到气体净化目的。其中氮氧化物被所述的净化剂吸附得到净化,二氧化硫被净化剂吸附和吸收得到净化,一氧化碳和VOCs被催化氧化而得到净化。一般在气流温度较高的时(大于300℃),以氮氧化物和VOCs去除为主,气流温度较低时,在去除氮氧化物的同时可以去除气流中的二氧化硫,二氧化硫的去除与净化剂中物料B的投加量有关,投加量大,二氧化硫的去除率就高。

[0027] 本发明所述的气-固反应器可采用化工单元操作常用的固定床、移动床、沸腾床、流化床和循环流化床等气-固接触反应器,可采用顺流、逆流和错流等多种形式,效果大体相当,有关反应器结构具体可参看相关化工设备手册。

[0028] 一种本发明所述的循环流化床气-固反应器有害气体净化装置,所述的气-固反应器的筒体侧下部设置有连接所述气流的气体进口,中部设置有净化剂颗粒加入口,所述净

化剂颗粒加入方式可采用机械进料或气力进料等方式,效果相当,在筒体的下部气体进口上方设置有气流分布器,使反应器内气固充分混合接触,筒体的上部设置有连接管,所述的气流通过连接管与气固分离器连通,经气固分离器气固分离后,净化后的气流从气固分离器的上部排出,净化剂颗粒从气固分离器下部排出,其中部分净化剂可返回反应器内参加反应(也可不返回),具体可根据反应程度调节所述物料返回筒内参加反应的比例(范围可为0-100%)。

[0029] 一种本发明所述的逆流移动床气-固反应器有害气体净化装置,该装置包括筒体,筒体下部设置有气体进口,上部设置有净化剂加入口和气体出口,底部设置有净化剂排出口,气体进口经筒体内的气固反应区与气体出口连通,所述的净化剂加入口经筒体内的气固反应区及净化剂回收区与净化剂颗粒排出口连通。其处理工艺流程是把待处理的气流由气体进口进入反应器与由净化剂加入口加入的净化剂在气固反应区发生气固吸附和氧化还原反应,净化后的气流从气体出口排出,反应后固体颗粒经固体净化剂回收区后通过净化剂排出口排出。

[0030] 一种本发明所述的固定床气-固反应器有害气体净化装置,该装置包括筒体,筒体下部设置有气体进口,气体进口上方设置有气流分布器,气流分布器上方为净化剂充填层,净化剂充填层的上部设置有净化剂加入口、下部设置有净化剂排出口,筒体的上部还设置气体出口,气体进口经气流分布器和净化剂充填层的空隙气体通道与气体出口连通,所述的净化剂加入口和净化剂排出口分别与净化剂充填层连通。其处理工艺流程是把待处理的含氮氧化物等有害气体的气流由气体进口经过气流分布器导入净化剂充填层,在所述的净化剂充填层内,氮氧化物等有害气体与净化剂发生气固吸附和氧化还原等反应而被去除,净化后的气流从反应器上部的气体出口排出,反应后的净化剂可由净化剂排出口定期排出。

[0031] 本发明所述的净化剂的净化温度范围一般为60℃以上,最高净化温度与所述净化剂的最高活化温度相同,优选温度范围为200℃-500℃,一般以含有铁或钴的净化剂的净化温度高一些,含有锰和铜的净化温度低一些。如进入气-固反应器的气流温度低于60℃,需预先把所述的净化剂温度预热到100℃以上,使净化剂得到活化后再加入气-固反应器。所述的氮氧化物在所述反应器内反应过程的气固接触时间一般为0.05s以上,接触时间长,去除率高,优选为0.2s-20s。净化剂中以物料A中的金属含量计算,与氮氧化物和二氧化硫的吸附和反应摩尔比约为1:0.5-1:2,具体还与物料B以及净化剂结构有关,实际操作过程,净化剂的投加量可根据不同净化剂特性、气流温度、气固接触时间和去除率要求等操作参数经实际试验后确定。对于循环流化床气-固反应器,净化剂与氮氧化物的摩尔比一般为1以上,摩尔比越大,氮氧化物的去除效果越好,但能耗增加,优选为5-100,对于固定床、移动床和沸腾床等反应器,无特定要求,视需要投加。所述的净化剂的粒径及结构可根据不同反应器选用,流化床、移动床和沸腾床等可采用固体颗粒净化剂,粒径依据相应反应器的化工设计手册选取,一般为0.01mm-20mm,固定床可采用球形、平板形或蜂窝陶瓷状等成型净化剂,大小可根据反应器结构尺寸制备和选用。

[0032] 本发明所述净化剂采用物料A中以锰或铜的化合物的效果最好,铁或钴稍差一些。气流中含有较高浓度的二氧化碳时,优选采用以碳酸盐为物料制备的产物,以减少相关的影响。

[0033] 使用后的净化剂可在一定温度下通过气固脱吸及还原等反应再生,再生一般可在空气或氮气等惰性气体或负压中进行,也可在有还原剂存在下再生,常用的还原剂有氢气、甲烷等碳氢化合物、甲醛等碳氢氧化合物、氨、一氧化碳和一氧化氮等,还原剂效果大体相当。再生温度通常为150℃以上,在负压下可低一些,最高温度与所述净化剂活化温度相当,可高于活化温度,优选450℃-850℃。其中含铁和钴净化剂的再生温度可高一些,含锰和铜净化剂的再生温度可低一些。单独吸附氮氧化物后的净化剂可通过气固脱吸的再生,吸收二氧化硫后的净化剂的再生温度可高些,一般通过还原反应再生。

[0034] 本发明所述的气流主要为火力发电、建材和冶炼等以化石燃料燃烧产生的含有氮氧化物、二氧化硫等有害气体的烟气,包括各类机动车、船舶内燃机等移动源尾气,也可能是其他工业过程产生的相关气流。

[0035] 与现有技术相比,本发明优点在于:采用所述净化剂在一定温度下与气流中的氮氧化物等有害物发生气固吸附和氧化还原反应,使气流中分别或同时含有的氮氧化物、二氧化硫和VOCs等各种有害物得到去除,从而达到气体净化目的,反应后净化剂可通过再生循环使用。

附图说明

[0036] 图1是一种循环流化床气-固反应器有害气体净化装置结构示意图。

[0037] 图2是一种逆流移动床气-固反应器有害气体净化装置结构示意图。

[0038] 图3是一种固定床气-固反应器有害气体净化装置结构示意图。

[0039] 图中:1气体进口;2气体分布器;3净化剂加入口;4筒体;5连接管;6气体出口;7气固分离器;8净化剂返回口;9净化剂排出口;10检修口;11筒底净化剂排出口;12气固反应区;13净化剂回收区;14净化剂充填层。

具体实施方式

[0040] 以下结合附图和实施例对本发明作进一步详细描述。实施例以采用物料A中的硫酸亚铁化合物作为代表说明,物料A中其他同类化合物举例说明。物料B采用碱金属的氢氧化物或碱土金属的氧化物和氢氧化物作为代表说明,物料B中其他化合物举例说明。

[0041] 实施例1:一种所述净化剂的制备方法:把硫酸亚铁、氢氧化钠和水按约1:0.1:2(摩尔比,下同)比例加入混合反应器,使物料混合均匀,待反应完毕后(约10-30分钟,下同,物料不同有所不同),在空气中进行干燥和活化,干燥温度约为40-60℃,时间约为3小时,除去物料中的水分,然后进行活化,活化温度约为100℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为一种本发明所述的净化剂。

[0042] 实施例2:一种所述净化剂的制备方法:把七水硫酸钴和氢氧化钠按约1:1比例加入混合反应器混合,待反应完毕后,在空气中进行干燥和活化,加热温度为60-95℃,时间约为2小时,除去物料中的水分,然后进行活化,活化温度约为150℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为一种本发明所述的净化剂。

[0043] 实施例3:一种所述净化剂的制备方法:把七水硫酸亚铁和氢氧化钠按约1:2比例加入混合反应器,使物料混合均匀,待反应完毕后,在氮气中进行干燥和活化,干燥温度约为250℃(含活化),时间约为2小时,当气流中的气体组分不再变化时,干燥和活化完成,得

到的固体产物即一种为本发明所述的净化剂。

[0044] 实施例4:一种所述净化剂的制备方法:把四水硫酸锰和氢氧化锂按约1:3比例加入混合反应器,搅拌混合,待反应完毕后,在氮气中进行干燥和活化,干燥温度约为60-95℃,时间约为2小时,使物料中的水分挥发除去,然后进行活化,活化温度约为350℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为一种本发明所述的净化剂。

[0045] 实施例5:一种所述净化剂的制备方法:把五水硫酸铜和氢氧化钾按约1:2比例加入混合反应器,使物料混合均匀,待反应完毕后,在空气中进行干燥和活化,干燥温度约为450℃(含活化),时间约为1小时,当气流中的气体组分不再变化时,干燥和活化完成,得到的固体产物即为一种本发明所述的净化剂。

[0046] 实施例6:一种所述净化剂的制备方法:把七水硫酸亚铁、碳酸钠和水按约1:1:2比例加入混合反应器,搅拌并适当加热,待反应完毕后,把得到的固体产物在氮气中进行干燥和活化,干燥温度约为60-95℃,时间约为2小时,活化温度约为450-500℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为一种本发明所述的净化剂。

[0047] 实施例7:一种所述净化剂的制备方法:把氢氧化亚铁、硫酸钠和水按约1:1:3比例加入混合反应器,搅拌混合,待反应完毕后,抽空减压加热物料,加热温度约为60-95℃,时间约为1小时,得到的固体产物在氮气中进行活化,活化温度约为450℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为一种本发明所述的净化剂。

[0048] 实施例8:一种所述净化剂的制备方法:把碳酸亚铁、氢氧化钾、硫酸钠和水按约1:2:1:5比例分别加入混合反应器,搅拌混合,待反应完毕后,在氮气中干燥和活化,干燥温度约为60-95℃,时间约为2小时,然后对物料进行活化,温度约为550℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化基本完成,得到的固体产物即为一种本发明所述的净化剂。

[0049] 实施例9:一种所述净化剂的制备方法:把碳酸锰、氢氧化钠、硫酸钙和水按约1:2:1:5比例分别加入混合反应器,搅拌混合,待反应完毕后,在氮气中干燥物料,加热温度约为60-95℃,时间约为2小时,使物料中的水分挥发除去,然后对物料进行活化,活化温度约为500℃,活化在空气中进行,当气流中的气体组分不再变化时,活化基本完成,得到的固体产物即为一种本发明所述的净化剂。

[0050] 实施例10:一种所述净化剂的制备方法:把碱式碳酸铜、硫酸钠和水按约1:1:5比例分别加入混合反应器,搅拌混合,待反应完毕后,在氮气中干燥物料,加热温度约为60-95℃,时间约为2小时,然后对物料进行活化,活化温度约为500℃,活化在空气中进行,当气流中的气体组分不再变化时,活化基本完成,得到的固体产物即为一种本发明所述的净化剂。

[0051] 实施例11:一种所述净化剂的制备方法:把在上述实施例4中四水硫酸锰和氢氧化钾反应后得到的物料中,加入约20%所述物料体积的丙酮,其他工艺相同,得到的固体产物即为一种本发明所述的净化剂。

[0052] 实施例12:一种所述净化剂的制备方法:把硫酸亚铁、氨水(浓度约35%)和硫酸钙按约1:1:2比例加入混合反应器搅拌混合,待反应完毕后,沉淀除去清水层,在空气中进行干燥和活化,干燥温度为40-60℃,时间约为3小时,再进行活化,温度约为450℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为一种本发明所述的净化剂。

[0053] 实施例13:一种所述净化剂的制备方法:把硫酸铁、氯化亚铁、氯化铁、氯化钴、氯化锰和氯化铜溶液(含量均约50%)分别与氢氧化钠按约1:1.5比例混合,待反应完毕后,加

入作为成型剂的碳酸钙约30% (质量比),在氮气中进行干燥和活化,干燥温度约为60-95℃,时间约为2小时,然后进行活化,活化温度均约为450℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为本发明所述的净化剂。

[0054] 实施例14:一种所述净化剂的制备方法:把七水硫酸亚铁、七水硫酸钴、四水硫酸锰、五水硫酸铜和氢氧化钾按约1:1:1:1:8比例加入混合反应器,并充分搅拌,使物料混合均匀,待反应完毕后,在氮气中进行干燥和活化,干燥温度约为60-95℃,时间约为2小时,除去物料中的水分,然后再对物料进行活化,温度约为550℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为一种本发明所述的净化剂。

[0055] 实施例15:一种所述净化剂的制备方法:把在上述实施例3中七水硫酸亚铁和氢氧化钠反应后得到的物料中,加入约占总物料10% (质量比)的二氧化钛固体粉末(锐钛型),搅拌混合,然后抽空减压加热干燥物料,温度约为40-60℃,时间约为2小时,然后在氮气中进行活化,温度约为350℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为一种本发明所述的净化剂。

[0056] 实施例16:一种所述净化剂的制备方法:把在上述实施例3中七水硫酸亚铁和氢氧化钠反应后得到的物料中,加入作为成型剂的高岭土(黏土)以及配合剂还原性铁粉,所述高岭土(黏土)的投加量约为20% (质量,下同),铁粉约为95%,并搅拌均匀后制成 $\phi 50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的蜂窝(小孔为 $\phi 3\text{mm}$,15个均布)圆柱,然后在氮气中干燥和活化,加热温度约为60-95℃,时间约为2小时,然后再进行活化,温度约为350℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的蜂窝陶瓷状产物,即为一种本发明所述的净化剂。

[0057] 实施例17:一种所述净化剂制备方法:把上述实施例3中七水硫酸亚铁和氢氧化钠反应后得到的物料中,加入约占总物料0.1% (质量比)的贵金属钯粉末,和与总物料等体积的直径约为3mm的多孔氧化铝颗粒,搅拌混合后负载在所述载体表面,然后在氮气中干燥和活化,干燥温度约为60-95℃,时间约为2小时,再进行活化,温度约为300℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化基本完成,得到的固体颗粒产物即为一种本发明所述的净化剂。

[0058] 实施例18:一种所述净化剂的制备方法:把在上述实施例14中反应后得到的物料中,加入作为成型剂的二水硫酸钙,所述二水硫酸钙的质量投加量约为15%,搅拌均匀后制成 $\phi 50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的蜂窝(小孔为 $\phi 3\text{mm}$,15个均布)圆柱,然后在氮气中干燥和活化,干燥温度约为60-95℃,时间约为1小时,然后再进行活化,温度约为350℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化基本完成,得到的蜂窝陶瓷状产物,即为一种本发明所述的净化剂。

[0059] 实施例19:一种循环流化床气-固反应器有害气体净化装置如图1所示。该装置包括筒体(4),筒体(4)的侧下部设置有连接气流的气体进口(1),下部气流入口上方设置有气流分布器(2)使筒内气固充分混合,中部设置有固体净化剂加入口(3),上部通过设置的连接管(5)与气固分离器(7)连通;气固分离器(7)的上部设置有气体出口(6),气固分离器(7)的下部设置有固体净化剂排出口(9),并且净化剂返回口(8)与筒体(4)连通,筒体(4)中下部和底部还分别设置有检修口(10)和筒底净化剂排出口(11)。

[0060] 其净化工艺流程是把待处理气流由气体进口(1)导入筒体(4),经过气体分布器(2)与由净化剂加入口(3)加入的净化剂混合后,发生气固吸附氧化还原反应,净化后的气流从筒体上部的连接管(5)进入气固分离器(7)进行气固分离,气流从气体出口(6)排出,部分未反应的净化剂可通过净化剂返回口(8)返回筒体(4)内继续参加反应,其余部分通过净

化剂排出口 (9) 排出,同时筒底部也设置有筒底净化剂排出口 (11) 排出多余的净化剂。

[0061] 所述循环流化床气-固反应器直径为 Φ 60mm,高为2500mm,筒体材料为316L不锈钢。气流中氮氧化物(一氧化氮约为95%)的浓度为500ppm,氧气为约8%(体积),水分含量约为10%(体积),其余为氮气,气体流量约为 $5\text{m}^3/\text{h}$ (反应器内气固接触时间约为0.05-3s)。分别采用实施例1-15制得的净化剂,净化剂平均粒径约为0.5mm,加入量约为2-3kg/h。净化剂进料为机械计量进料,物料进口后的温度同反应器内的气体温度。经气固分离器(采用旋风分离器)分离的反应后固体颗粒不返回筒内。当进口气流温度分别为 100°C 、 250°C 、 350°C 、 450°C 和 550°C 时,实验结果得到气体出口 NO_x 浓度(单位ppm,下同):实施例1制得的净化剂,为461、422、381、390和423;实施例2制得的净化剂,为442、323、193、101和283;实施例3制得的净化剂,为423、235、71、57和225;实施例4制得的净化剂,为416、215、65、56和245;实施例5制得的净化剂,为395、154、55、43和265;实施例6制得的净化剂,为422、147、60、56和216;实施例7制得的净化剂,为466、234、197、239和296;实施例8制得的净化剂,为419、193、45、29和231;实施例9制得的净化剂,为396、149、53、47和263;实施例10制得的净化剂,为392、187、53、42和255;实施例11制得的净化剂,为393、194、57、51和235;实施例12制得的净化剂,为436、210、73、87和263;实施例13制得的净化剂,硫酸铁物料时,为425、233、64、66和252,氯化亚铁物料时,为195、223、54、61和222,氯化铁物料时,为215、243、74、91和262,氯化钴物料时,为442、247、76、81和293,氯化锰物料时,为412、207、66、78和305,氯化铜物料时,为395、177、56、80和335;实施例14制得的净化剂,为411、177、56、48和231;实施例15制得的净化剂,为415、217、67、54和212。

[0062] 实施例20:一种逆流移动床气-固反应器有害气体净化装置如图2所示。该装置包括筒体(4),筒体(4)下部设置有气体进口(1),上部设置有净化剂加入口(3)和气体出口(6),底部设置有净化剂排出口(9);气体进口(1)经筒体(4)内的气固反应区(12)与气体出口(6)连通,所述的净化剂加入口(3)经筒体(4)内的气固反应区(12)及净化剂回收区(13)与净化剂颗粒排出口(9)连通。所述的筒体(4)管径为 Φ 60mm,高为1500mm,筒体材料为316L不锈钢,气固反应区(12)的有效高度约为1000mm。

[0063] 其净化工艺流程是把待处理的气流由气体进口(1)进入筒体(4)与由净化剂加入口(3)加入的净化剂在气固反应区(12)发生气固氧化还原化学反应,净化后的气流从气体出口(6)排出,反应后固体颗粒经固体净化剂回收区(13)后通过净化剂排出口(9)排出。

[0064] 载气为空气,相对湿度约为70%,气流中一氧化氮的浓度为450ppm,气体流量约 $1\text{m}^3/\text{h}$,反应器内气固接触时间约为3-15s。采用实施例5制得的净化剂,平均粒径约为0.5mm,净化剂加入量约为2kg/h。反应器内气流温度分别约为 60°C 、 250°C 、 350°C 和 450°C 时,实验结果得到气体出口 NO 浓度(ppm)分别为435、43、12和35。

[0065] 实施例21:净化装置同实施例19。气流中二氧化硫的浓度为500ppm,氧气含量约为8%(体积),水分含量约为10%(体积),其余为氮气,气体流量约为 $2-3\text{m}^3/\text{h}$ (反应器内气固接触时间约为0.5-5s)。其他条件同实施例19。采用实施例12所制得的净化剂。当进口气流温度分别为 60°C 、 150°C 、 250°C 、 350°C 和 450°C 时,实验结果得到气体出口 SO_2 浓度(ppm)分别为423、178、135、343和465。

[0066] 实施例22:一种固定床气-固反应器有害气体净化装置如图3所示。该装置包括筒体(4),筒体(4)下部设置有气体进口(1),气体进口(1)上方设置有气流分布器(2),气流分

布器(2)上方为净化剂充填层(14),净化剂充填层(14)的上部设置有净化剂加入口(3)、下部设置有净化剂排出口(9),筒体(4)的上部还设置气体出口(6),气体进口(1)经气流分布器(2)和净化剂充填层(14)的空隙气体通道与气体出口(6)连通,所述的净化剂加入口(3)和净化剂排出口(9)分别与净化剂充填层(14)连通。所述的筒体(4)直径为 Φ 60mm,高为1500mm,材料为316L不锈钢。

[0067] 其净化工艺流程是把待处理的含氮氧化物等有害气体的气流由气体进口(1)经过气流分布器(2)导入净化剂充填层(14),在所述的净化剂充填层(14)内,有害气体与净化剂发生气固化学反应而被去除,净化后的气流从反应器上部的气体出口(6)排出,反应后的净化剂可由净化剂排出口(9)定期排出。

[0068] 分别采用实施例16-18制备的氧化铝载体净化剂和蜂窝成型净化剂,净化剂的堆积密度均约为 $1500\text{kg}/\text{m}^3$,反应器内净化剂的充填高度均约为200mm,反应器外壁保温。

[0069] 试验的气流为模拟汽车尾气的气流,其中污染物的进口浓度分别为一氧化氮约350ppm、二氧化硫约50ppm、二氧化碳10%(体积,下同)、一氧化碳和碳氢化合物约为 $150\text{mg}/\text{m}^3$,氧气含量约为1%,气体流量约 $1.5\text{m}^3/\text{h}$,气体在反应器内停留时间约为0.3s-3s。反应器气流气体进口温度约为 150°C 、 300°C 、 400°C 和 550°C 时,实验结果如下:采用实施例16蜂窝成型的净化剂时,气体出口浓度分别为 NO_x (ppm)约322、275、265和285, SO_2 (ppm)约为42、55、43和46,一氧化碳和碳氢化合物浓度(mg/m^3)约为66、25、0和0;采用实施例17负载在氧化铝载体上的净化剂时,气体出口浓度分别为 NO_x (ppm)约276、125、106和202, SO_2 (ppm)约为15、18、40和47,一氧化碳和碳氢化合物浓度(mg/m^3)约为57、4、0和0。采用实施例18蜂窝成型净化剂时,气体出口浓度分别为 NO_x (ppm)约182、33、42和175, SO_2 (ppm)约为9、12、35和45,一氧化碳和碳氢化合物浓度(mg/m^3)约为31、1、0和0。由于固定床反应器加入的净化剂的量是固定的,因此气流中有害物的去除率随反应器内净化剂的反应消耗而有所变化,测得的气体出口污染物浓度为最大去除率时的浓度。

[0070] 实施例23:在实施例22采用的装置中,在空气中对在实施例19使用后的实施例14的粉状颗粒净化剂进行再生,气体流量约 $1\text{m}^3/\text{h}$,反应器内气流温度约为 600°C ,反应时间约1小时。当气流中的气体组分不再变化时,再生完成。

[0071] 实施例24:在实施例22采用的装置中,在氮气中对在实施例22使用后的实施例18的蜂窝成型净化剂进行再生,气体流量约 $1\text{m}^3/\text{h}$,还原剂为1%一氧化碳气体,反应器内气流温度约为 750°C ,反应时间约1小时。当气流中的气体组分不再变化时,再生完成。

[0072] 实施例25:一种所述净化剂的制备方法:把七水硫酸亚铁、氧化钙和水按约1:2:1比例加入混合反应器,搅拌混合,待反应完毕后,在氮气中干燥和活化,干燥温度约为 $60-95^\circ\text{C}$,时间约为2小时,再进行活化,活化温度约为 750°C ,加入约0.5%的甲烷作为还原剂,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为一种本发明所述的净化剂。

[0073] 实施例26:一种所述净化剂的制备方法:把五水硫酸铜、氢氧化钡和水按约1:1.5:1比例加入混合反应器,搅拌混合,待反应完毕后,在空气中对物料进行干燥和活化,干燥温度约为 $60-95^\circ\text{C}$,时间约为2小时,再进行活化,温度约为 500°C ,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为一种本发明所述的净化剂。

[0074] 实施例27:一种所述净化剂的制备方法:把四水硫酸锰、碳酸钙和水按约1:1:2比例加入混合反应器,充分搅拌并适当加热,待反应完毕后,在空气中对物料进行干燥和活

化,干燥温度约为 60-95℃,时间约为2小时,然后活化,温度约为450℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为一种本发明所述的净化剂。

[0075] 实施例28:一种所述净化剂的制备方法:把碳酸亚铁、碳酸锰和碱式碳酸铜分别与氢氧化镁、硫酸钠和水按约1:2:1:6比例分别加入混合反应器,搅拌混合,待反应完毕后,在氮气中进行干燥和活化,干燥温度约为60-95℃,时间约为2小时,然后进行活化,温度约为550℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为所述的净化剂。

[0076] 实施例29:一种所述净化剂的制备方法:把硫酸铁、氯化亚铁、氯化铁、氯化钴、氯化锰和氯化铜溶液(含量均约50%)分别与氧化钙按约1:3比例混合,待反应完毕后,在氮气中进行干燥和活化,干燥温度约为60-95℃,时间约为2小时,然后进行活化,温度均约为500℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为所述的净化剂。

[0077] 实施例30:一种所述净化剂的制备方法:把七水硫酸亚铁、七水硫酸钴、四水硫酸锰、五水硫酸铜和氧化钙按约1:1::1:1:6比例加入混合反应器搅拌混合,待反应完毕后,在氮气中进行干燥和活化,干燥温度约为60-95℃,时间约为2小时,再进行活化,温度约为550℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为所述的净化剂。

[0078] 实施例31:一种所述净化剂的制备方法:把在上述实施例30中反应后得到的物料中,加入作为成型剂的黏土,所述黏土的投加量占总物料质量的30%,混合均匀制成 ϕ 50mm \times 50mm的蜂窝(小孔约为 ϕ 3mm,15孔均布)圆柱,然后在氮气中干燥和活化,干燥温度约为150℃,时间约为1小时,活化温度约为550℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的蜂窝陶瓷状产物,即为本发明所述的净化剂。

[0079] 实施例32:净化装置同实施例19,采用实施例25-30所制得的净化剂,净化剂平均粒径约为 0.5mm,加入量约为2-3kg/h,其他操作条件同实施例19。当进口气流温度分别为250℃、350、450℃和550℃时,实验结果得到气体出口 NO_x 浓度(单位ppm):采用实施例25所制得的净化剂,为320、122、81和393;实施例26所制得的净化剂,为310、102、75和380;实施例27所制得的净化剂,为336、149、105和392;实施例28所制得的净化剂,气体出口 NO_x 浓度分别为416、155、97和323;实施例28所制得的净化剂,碳酸亚铁物料时,为305、123、71和315,碳酸锰物料时,为295、113、65 和285,碱式碳酸铜物料时,为285、103、51和290;实施例29所制得的净化剂,采用硫酸铁物料时,为325、143、94和320,氯化亚铁物料时,为312、127、89和313,氯化铁物料时,为321、135、92 和331,氯化钴物料时,为341、167、121和335,氯化锰物料时,为290、87、89和333,氯化铜物料时,为289、83、95和353;采用实施例30所制得的净化剂,为285、68、66和315。

[0080] 实施例33:净化装置同实施例20。有害气体载气为空气,相对湿度约为70%,气流中一氧化氮浓度约为450ppm,二氧化硫浓度约为500ppm,气体流量约 $1\text{m}^3/\text{h}$ 。采用实施例30所制得的净化剂,净化剂平均粒径约为0.5mm,加入量约为2-3kg/h,其他操作条件同实施例20。当进口气流温度分别为 150℃、300℃、450℃和600℃时,实验结果得到:气体出口 NO_x 浓度(单位ppm)分别为190、62、45 和335;气体出 SO_2 浓度(单位ppm)分为169、265、355和475。

[0081] 实施例34:净化装置同实施例22。采用实施例31所制得的净化剂,其他操作条件同实施例22。当反应器气流气体进口温度约为150℃、300℃、450℃和600℃时,实验结果如下:净化后污染物最小出口浓度分别为 NO_x (ppm)约195、72、65和225, SO_2 (ppm)约为10、17、35和46,一氧化碳和碳氢化合物浓度(mg/m^3)约为65、8、0和0。

[0082] 实施例35:在实施例22采用的装置中,在空气中对在实施例19使用后的实施例30的粉状颗粒净化剂进行再生,气体流量约 $1\text{m}^3/\text{h}$,反应器内气流温度约为 600°C ,反应时间约1小时。当气流中的气体组分不再变化时,再生完成。

[0083] 实施例36:在实施例22采用的装置中,对使用完后实施例31的净化剂进行再生,载气为氮气,气体流量约 $1\text{m}^3/\text{h}$,还原剂为0.5%甲烷气体,反应器内气流温度约为 700°C ,反应时间约2小时。当气流中的还原剂和其他气体组分不再变化时,再生完成。

[0084] 实施例37:一种所述净化剂的制备方法:把七水硫酸亚铁、七水硫酸钴、四水硫酸锰、五水硫酸铜分别与氢氧化钾和氧化钙按约1:1:3比例加入混合反应器搅拌混合,待反应完毕后,在氮气中进行干燥和活化,干燥温度约为 $40-60^\circ\text{C}$,时间约为3小时,然后活化,温度约为 550°C ,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到固体产物即为所述净化剂。

[0085] 实施例38:一种所述净化剂的制备方法:把七水硫酸亚铁、七水硫酸钴、四水硫酸锰、五水硫酸铜分别与氢氧化钠和碳酸钙按约1:1:3比例加入混合反应器搅拌混合,待反应完毕后,在空气中进行干燥和活化。干燥温度约为 $60-95^\circ\text{C}$,时间约为2小时,然后活化,温度约为 600°C ,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到固体产物即为所述净化剂。

[0086] 实施例39:一种所述净化剂的制备方法:把碳酸亚铁、碳酸锰和碱式碳酸铜分别与氢氧化钾、碳酸钙和水按约1:2:2:6比例分别加入混合反应器,搅拌混合,待反应完毕后,在氮气中进行干燥和活化,干燥温度约为 $60-95^\circ\text{C}$,时间约为2小时,然后活化,温度约为 550°C ,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为所述的净化剂。

[0087] 实施例40:一种所述净化剂的制备方法:把硫酸铁、七水硫酸钴、四水硫酸锰和五水硫酸铜分别与碳酸钾和水按约1.5:1:3加入混合反应器并搅拌和适当加热,待反应完毕后,再加入总物料量约10%的氧化钙粉混合均匀后,在氮气中进行干燥和活化,干燥温度约为 $60-95^\circ\text{C}$,时间约为2小时,然后活化,温度约为 550°C ,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为一种本发明所述的净化剂。

[0088] 实施例41:一种所述净化剂的制备方法:把氯化亚铁、氯化铁、氯化钴、氯化锰和氯化铜溶液(含量均约50%)分别与氢氧化钠和碳酸钙按约1:2:2比例加入混合反应器混合均匀,待反应完毕后,在氮气中进行干燥和活化,干燥温度约为 $60-95^\circ\text{C}$,时间约为2小时,然后活化,活化温度约为 500°C ,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为所述净化剂。

[0089] 实施例42:一种所述净化剂的制备方法:把在上述实施例38中得到的产物分别制成 $\phi 50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的蜂窝(小孔约为 $\phi 3\text{mm}$,15个均布)圆柱,然后在氮气中干燥和活化,干燥温度约为 $60-95^\circ\text{C}$,时间约为2小时,使物料中的水分挥发除去,然后进行活化,活化温度约为 650°C ,得到的固体的产物即为一种本发明所述的净化剂。

[0090] 实施例43:净化装置同实施例19,采用实施例37-41所制得的净化剂,净化剂平均粒径约为 0.5mm ,加入量约为 $2-3\text{kg}/\text{h}$,气流中增加二氧化碳浓度约10%(体积),其他操作条件同实施例19。当气体进口温度分别为 250°C 、 350°C 和 450°C 时,实验结果得到气体出口 NO_x 浓度(ppm):采用实施例37所制得的净化剂,七水硫酸亚铁物料时,为251、65和93,七水硫酸钴物料时,为276、85和103,四水硫酸锰物料时,为191、55和123,五水硫酸铜物料时,为201、52和115;采用实施例38所制得的净化剂,各物料的效果与实施例37所采用的物料大体相当,但持续时间更长;采用实施例39所制得的净化剂,碳酸亚铁物料时,为195、55和82,碳

酸锰物料时,为172、49和113,碳酸铜物料时,为167、42和95;采用实施例40所制得的净化剂,硫酸铁物料时,为265、85和143,七水硫酸钴物料时,为286、95和163,四水硫酸锰物料时,为201、65和133,五水硫酸铜物料时,为191、62和145;采用实施例41所制得的净化剂,各物料的效果与实施例38所采用的物料大体相当。

[0091] 实施例44:净化装置同实施例20。有害气体载气为模拟锅炉烟气,气流中一氧化氮浓度约为450ppm,二氧化硫浓度约为500ppm,二氧化碳浓度约10%,水分约为10%,气体流量约为 $1.5\text{m}^3/\text{h}$ 。采用实施例38所制得的净化剂,净化剂平均粒径约为0.5mm,加入量约为2-3kg/h,其他操作条件同实施例20。当进口气流温度分别为 200°C 、 300°C 和 400°C 时,实验结果得到气体出口 NO_x 和 SO_2 浓度(ppm)分别为:七水硫酸亚铁物料时, NO_x 为220、85和95, SO_2 为151、105和343,四水硫酸锰物料时, NO_x 为195、55和90, SO_2 为145、95和325,五水硫酸铜物料时, NO_x 为165、45和86, SO_2 为171、125和363。

[0092] 实施例45:净化装置同实施例22。采用实施例42所制得的净化剂,其他操作条件同实施例22。当反应器气体进口温度约为 150°C 、 250°C 、 350°C 和 450°C 时,各物料净化后污染物的最小出口浓度实验结果如下:七水硫酸亚铁物料, NO_x (ppm)约172、75、55和65, SO_2 (ppm)约为7、16、36和46,一氧化碳和碳氢化合物浓度(mg/m^3)约为52、10、0和0。七水硫酸钴物料, NO_x (ppm)约205、145、95和85, SO_2 (ppm)约为8、18、37和47,一氧化碳和碳氢化合物浓度(mg/m^3)约为55、15、0和0,四水硫酸锰物料, NO_x (ppm)约162、55、45和65, SO_2 (ppm)约为5、10、26和45,一氧化碳和碳氢化合物浓度(mg/m^3)约为37、5、0和0;五水硫酸铜物料, NO_x (ppm)约152、45、35和45, SO_2 (ppm)约为6、15、30和46,一氧化碳和碳氢化合物浓度(mg/m^3)约为32、5、0和0。

[0093] 实施例46:在实施例22采用的装置中,对使用完后实施例42所制得的各蜂窝成型净化剂进行再生,载气为氮气,气体流量约 $1\text{m}^3/\text{h}$,还原剂为1%甲烷气体,反应器内气流温度约为 750°C ,反应时间约2小时。当气流中的还原剂和其他气体组分不再变化时,再生基本完成。

[0094] 实施例47:在实施例22采用的装置中,在空气中对在实施例19使用后的实施例41所制得的各颗粒净化剂进行再生,气体流量约 $1\text{m}^3/\text{h}$,气流温度约为 $500-700^\circ\text{C}$,根据净化剂不同有所区别,反应时间约1小时。当气流中的气体组分不再变化时,再生完成。

[0095] 实施例48:一种所述净化剂的制备方法:把醋酸亚铁、硝酸铁、硝酸锰和醋酸钴分别溶于水后,再按约1:2加入氢氧化钠,分别得到相应的金属氢氧化物固体沉淀物,沉淀后滤去清水层,去除溶液中硝酸根、醋酸根等相关盐后,再按与氢氧化钠等摩尔投加氧化钙,按前述的制备工艺,混合均匀,制成 $\phi 50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 的蜂窝(小孔约为 $\phi 3\text{mm}$,15个均布)圆柱,在空气中进行干燥和活化,干燥热温度约为 $60-95^\circ\text{C}$,时间约为2小时,然后进行活化,活化温度约为 600°C ,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为本发明所述的净化剂。所制得的净化剂的效果与同类相应物料的净化剂效果相当。

[0096] 实施例49:一种所述净化剂的制备方法:把氢氧化亚铁、氢氧化铁、氢氧化锰、氢氧化钴、氢氧化铜和氢氧化亚铜分别与硫酸钠、氧化钙和水按约1:1:3:6比例加入混合反应器,并搅拌混合均匀后,在氮气中进行干燥和活化,干燥热温度约为 $60-95^\circ\text{C}$,时间约为2小时,使物料中的大部水分挥发除去,然后进行活化,活化温度约为 550°C ,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为本发明所述的净化剂。

[0097] 实施例50:净化装置同实施例19,采用实施例49所制得的净化剂,净化剂平均粒径约为0.5mm,加入量约为2-3kg/h,其他操作条件同实施例19。当进口气流温度分别为250℃、350℃和450℃时,实验结果得到气体出口NO_x浓度(单位ppm)分别为:采用氢氧化亚铁物料时,为241、145和93;采用氢氧化铁物料时,为262、160和85;采用氢氧化锰物料时,为181、72和96;采用氢氧化钴物料时,为267、155和136;采用氢氧化铜物料时,为191、65和112;采用氢氧化亚铜物料时,为187、57 和119。

[0098] 实施例51:一种所述净化剂的制备方法:把氢氧化亚铁、氢氧化铁、氢氧化锰、氢氧化钴、氢氧化铜和氢氧化亚铜分别与硫酸钠、碳酸钙和水按约1:1:3:6比例加入混合反应器混合均匀后,制成 ϕ 50mm \times 50mm的蜂窝(小孔约为 ϕ 3mm,15个均布)圆柱,在氮气中进行干燥和活化,干燥热温度约为60-95℃,时间约为2小时,然后进行活化,活化温度约为650℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为本发明所述的净化剂。实验结果得到所制得的净化剂的效果与同类相应物料的净化剂大体相当。

[0099] 实施例52:一种所述净化剂的制备方法:把氢氧化亚铁、氢氧化铁、氢氧化锰、氢氧化钴、氢氧化铜和氢氧化亚铜分别与氯化钠、碳酸钙和水按约1:1:3:6比例加入混合反应器混合均匀后,制成 ϕ 50mm \times 50mm的蜂窝(小孔约为 ϕ 3mm,15个均布)圆柱,在氮气中进行干燥和活化,干燥热温度约为60-95℃,时间约为2小时,然后进行活化,活化温度约为500-600℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为所述的净化剂。

[0100] 实施例53:净化装置同实施例22。采用实施例52所制得的净化剂,其他操作条件同实施例22,当反应器气体进口温度约为250℃、350℃和450℃时,实验测得气体出口污染物最小浓度分别为:采用氢氧化亚铁物料时,NO_x浓度(ppm,下同)分别约为191、76和85,SO₂浓度(ppm,下同)约为16、26和46,一氧化碳和碳氢化合物浓度(mg/m³,下同)约为25、0和0;采用氢氧化铁物料时,NO_x浓度约为205、81和95,SO₂约为17、29和47,一氧化碳和碳氢化合物浓度约为27、0和0;采用氢氧化锰物料时,NO_x浓度约为115、45和65,SO₂约为11、25和42,一氧化碳和碳氢化合物浓度约为15、0和0;采用氢氧化钴物料时,NO_x浓度约为195、81和85,SO₂约为21、36和47,一氧化碳和碳氢化合物浓度约为25、1和0;采用氢氧化铜物料时,NO_x浓度约为93、35和58,SO₂约为21、35和46,一氧化碳和碳氢化合物浓度约为15、0和0;采用氢氧化亚铜物料时,NO_x浓度约为85、26和55,SO₂约为20、31和46,一氧化碳和碳氢化合物浓度约为16、0和0。

[0101] 实施例54:在实施例22采用的装置中,对实施例53中使用完后采用各蜂窝成型净化剂进行再生,载气为氮气,气体流量约1m³/h,还原剂为1%甲烷气体,反应器内气流温度约为750℃,反应时间约2-3小时。当气流中的气体组分不再变化时,再生完成。

[0102] 实施例55:一种所述净化剂的制备方法:把氢氧化铁、氢氧化锰、氢氧化四氨合铜和氢氧化四氨合钴分别与碳酸钙和水按约1:3:4比例加入混合反应器混合均匀后,制成 ϕ 50mm \times 50mm的蜂窝(小孔约为 ϕ 3mm,15个均布)圆柱,在氮气中进行干燥和活化,干燥热温度约为60-95℃,时间约为2小时,然后进行活化,活化温度约为500℃,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为本发明所述的净化剂。

[0103] 实施例56:净化装置同实施例22。采用实施例55所制得的净化剂,其他操作条件同实施例22,当反应器气流气体进口温度约为250℃、350℃和450℃时,实验测得净化后气体出口污染物最小浓度分别为:采用氢氧化铁物料时,NO_x(ppm,下同)约为225、110和145,SO₂

(ppm,下同)约为25、31和45,一氧化碳和碳氢化合物(mg/m^3 ,下同)约为36、7和0;采用氢氧化锰物料时, NO_x 浓度约为195、69和115, SO_2 约为15、30和43,一氧化碳和碳氢化合物浓度约为25、6和0;采用氢氧化四氨合钴物料时, NO_x 浓度约为255、161和185, SO_2 约为15、27和45,一氧化碳和碳氢化合物浓度约为31、10和0;采用氢氧化四铵合铜物料时, NO_x 浓度约为193、85和188, SO_2 约为20、32和46,一氧化碳和碳氢化合物浓度约为23、5和0。所述净化剂的再生过程同前述

[0104] 实施例57:一种所述净化剂的制备方法:把碳酸氢亚铁、碳酸铁、氧基碱式硫酸铁、碱式氯化锰、碱式硫酸钴和聚合氯化铝铁分别与碳酸钠、硅酸钙和水按约1:2:1:6比例加入混合反应器,并搅拌混合均匀后,制成 $\phi 50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 的蜂窝(小孔约为 $\phi 3\text{mm}$,15个均布)圆柱,在氮气中进行干燥和活化,干燥热温度约为60-95 $^{\circ}\text{C}$,时间约为2小时,然后进行活化,活化温度约为650 $^{\circ}\text{C}$,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为本发明所述的净化剂。其他制备工艺同前述。

[0105] 实施例58:净化装置同实施例22。采用实施例57所制得的净化剂,其他操作条件同实施例22,当反应器气体进口温度约为200 $^{\circ}\text{C}$ 、300 $^{\circ}\text{C}$ 和400 $^{\circ}\text{C}$ 时,实验测得净化后气体出口污染物最小浓度分别为:采用碳酸氢亚铁物料时, NO_x (ppm,下同)浓度分别约为147、61和85, SO_2 浓度(ppm,下同)约为21、37和45,一氧化碳和碳氢化合物浓度(mg/m^3 ,下同)约为55、35和10;采用碳酸铁物料时, NO_x 浓度约175、90和108, SO_2 约为25、38和46,一氧化碳和碳氢化合物浓度约为65、36和12;采用氧基碱式硫酸铁物料时, NO_x 浓度约为155、54和77, SO_2 约为20、34和43,一氧化碳和碳氢化合物浓度约为55、35和10;采用碱式氯化锰物料时, NO_x 浓度约为138、51和75, SO_2 约为15、25和39,一氧化碳和碳氢化合物浓度约为35、20和0;采用碱式硫酸钴物料时, NO_x 浓度约为168、73和90, SO_2 约为29、36和46,一氧化碳和碳氢化合物浓度约为53、30和12;采用聚合氯化铝铁物料时, NO_x 浓度约为263、105和176, SO_2 约为25、40和48,一氧化碳和碳氢化合物浓度约为87、53和220。所述净化剂的再生过程同前述。

[0106] 实施例59:一种所述净化剂的制备方法:把硫酸亚铁铵、氯化钴铵、氯化锰铵、氯化亚铜、聚合硫酸铁铝、硫酸铁钾和硫酸四氨合铜分别与氢氧化钠、氧化钙和水按约1:1:3:6比例加入混合反应器混合均匀后,制成 $\phi 50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 的蜂窝(小孔约为 $\phi 3\text{mm}$,15个均布)圆柱,在氮气中进行干燥和活化,干燥热温度约为60-95 $^{\circ}\text{C}$,时间约为2小时,然后进行活化,活化温度约为550 $^{\circ}\text{C}$,当气流中的气体组分不再变化时,活化完成,得到的固体产物即为本发明所述的净化剂。

[0107] 实施例60:净化装置同实施例22。采用实施例59所制得的净化剂,其他操作条件同实施例22,当反应器气体进口温度约为250 $^{\circ}\text{C}$ 、350 $^{\circ}\text{C}$ 和450 $^{\circ}\text{C}$ 时,实验测得净化后反应器气体出口污染物最小浓度分别为:采用硫酸亚铁铵物料时, NO_x (ppm,下同)浓度分别约为248、73和83, SO_2 浓度(ppm,下同)约为22、25和45,一氧化碳和碳氢化合物浓度(mg/m^3 ,下同)约为55、20和1;采用氯化钴铵物料时, NO_x 浓度约为265、88和92, SO_2 约为25、31和46,一氧化碳和碳氢化合物浓度约为49、21和1;采用氯化锰铵物料时, NO_x 浓度约为191、54和79, SO_2 约为23、30和41,一氧化碳和碳氢化合物浓度约为41、15和0;采用氯化亚铜物料时, NO_x 浓度约为185、52和78, SO_2 约为27、35和45,一氧化碳和碳氢化合物浓度约为35、12和0;采用聚合硫酸铁铝物料时, NO_x 浓度约为278、161和155, SO_2 约为29、37和47,一氧化碳和碳氢化合物浓度约为65、33和5;采用硫酸铁钾物料时, NO_x 浓度约为258、143和160, SO_2 约为29、39和48,一氧

化碳和碳氢化合物浓度约为63、35和7；采用聚合氯化铝铁物料时， NO_x 浓度约为261、158和156， SO_2 约为28、36和47，一氧化碳和碳氢化合物浓度约为77、35和10；采用硫酸四氨合铜物料时， NO_x 浓度约为191、67和86， SO_2 约为25、33和45，一氧化碳和碳氢化合物浓度约为56、25和0。所述净化剂的再生过程同其前述。

[0108] 应该说明的是，以上实施例仅用于说明本发明的技术方案，本发明的保护范围不限于此。对于本领域的技术人员来说，凡在本发明的精神和原则之内，对各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中的部分技术特征进行任何等同替换、修改、变化和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

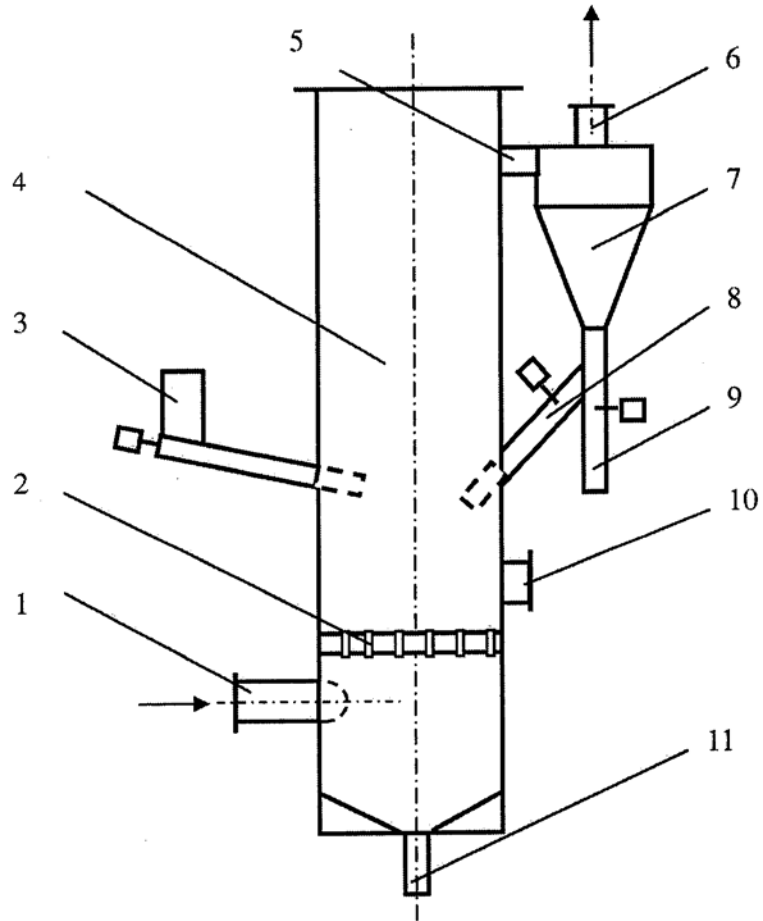


图1

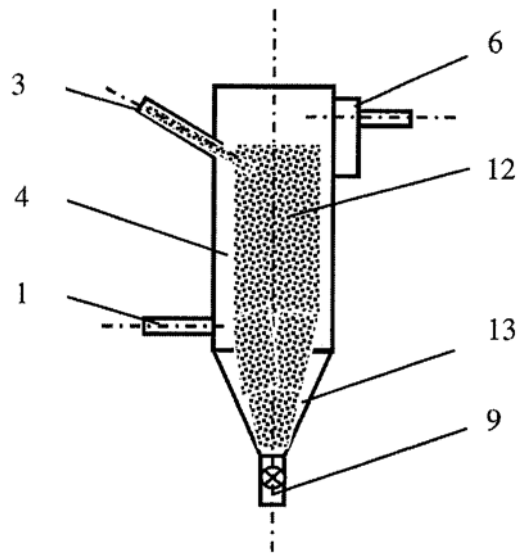


图2

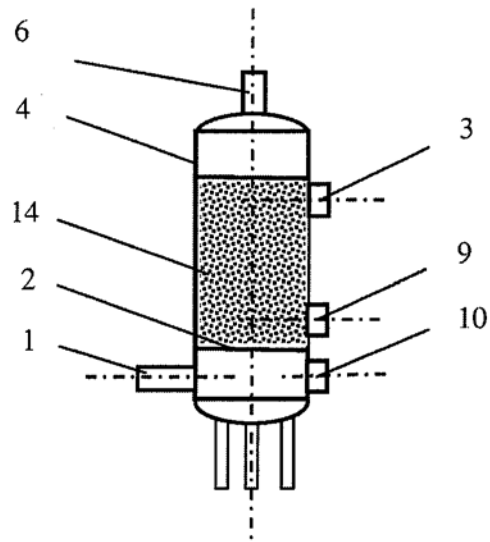


图3