



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101422689 B

(45) 授权公告日 2011.04.06

(21) 申请号 200710176733.0

CN 1064026 A,1992.09.02,

(22) 申请日 2007.11.02

CN 1435273 A,2003.08.13,

(73) 专利权人 中国科学院过程工程研究所
地址 100080 北京市中关村北二条 1 号

审查员 王卫刚

(72) 发明人 蒋政 朱庆山

(74) 专利代理机构 北京市德权律师事务所
11302

代理人 李伟

(51) Int. Cl.

B01D 53/56 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2004037369 A2,2004.05.06,

WO 0209852 A2,2002.02.07,

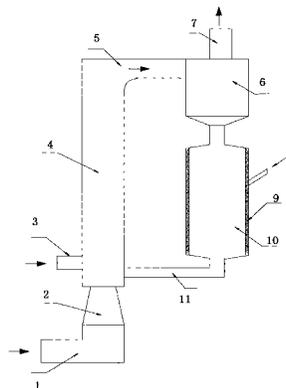
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种循环流化床氮氧化物储存还原烟气的脱硝方法及其装置

(57) 摘要

本发明公开了一种循环流化床氮氧化物储存还原烟气的脱硝方法，包括如下步骤：a、将烟气经加速或者加压后直接喷入以催化剂为床料的流化床储存反应器中，在带动床料流动的同时实现 NOx 的氧化和吸收储存；b、通过设置在储存反应器尾部的气固分离器实现气固相分离，气相可以直接排放或者进入下级 NOx 净化系统进行净化，固相催化剂进入流化床还原再生反应器；c、存储 NOx 的催化剂在流化床还原再生反应器中与还原剂接触，还原被储存的 NOx，实现催化剂再生；d、将再生后的催化剂引入流化床储存反应器。本发明的方法适合大流量烟气脱硝，脱硝效率高、能耗低；装置结构简单，占地小，易于和循环流化床脱硫装置衔接使用，烟气脱硝适应性强。



1. 一种循环流化床氮氧化物储存还原烟气的脱硝方法,包括如下步骤:
 - a 将烟气经加速或者加压后直接喷入以催化剂为床料的流化床储存反应器中,在带动床料流动的同时实现 NO_x 的氧化和吸收储存;
 - b 通过设置在所述流化床储存反应器尾部的气固分离器实现气固相分离,气相直接排放或者进入下级 NO_x 净化系统进行净化,固相催化剂进入流化床还原再生反应器;
 - c 存储 NO_x 的催化剂在所述流化床还原再生反应器中与还原剂接触,还原被储存的 NO_x,实现催化剂再生;
 - d 将再生后的催化剂引入所述流化床储存反应器。
2. 如权利要求 1 所述的脱硝方法,其特征在于,所述催化剂为过渡金属复合氧化物催化剂颗粒。
3. 如权利要求 2 所述的脱硝方法,其特征在于,所述催化剂包括稀土固溶体、改性粘土衍生复合氧化物催化剂、过渡金属氧化物改性碳材料、尖晶石或钙钛矿,催化剂的颗粒为 10nm ~ 10cm。
4. 如权利要求 1 至 3 中任一权利要求所述的脱硝方法,其特征在于,所述还原剂选自氨气、尿素、氢气、一氧化碳、合成气、煤气、瓦斯气、碳氢化合物或高炉热解气、经加热可以产生还原气体的物质中的一种或多种。
5. 如权利要求 1 至 3 中任一权利要求所述的脱硝方法,其特征在于:所述流化床储存反应器的操作温度为 20 ~ 500℃,所述流化床还原再生反应器的操作温度为 50 ~ 700℃。
6. 如权利要求 1 至 3 中任一权利要求所述的脱硝方法,其特征在于,所述流化床储存反应器中烟气流速为 0.1 ~ 50m/s,所述流化床还原再生反应器气相还原剂流速为 0.01 ~ 50m/s。
7. 一种循环流化床氮氧化物储存还原烟气脱硝装置,其特征在于,所述装置包括:

流化床储存反应器,用于实现 NO_x 的氧化和吸收储存;

气固分离器,设置于所述流化床储存反应器的尾部,通过烟气出口连接管与所述流化床储存反应器连接,用于实现气固相分离,气相直接排放或者进入下级 NO_x 净化系统进行净化,固相催化剂进入流化床还原再生反应器;

流化床还原再生反应器,设置于所述气固分离器下方,其下部通过循环料进料管与所述流化床储存反应器连接,用于还原被储存的 NO_x,实现催化剂再生。
8. 如权利要求 7 所述的脱硝装置,其特征在于,所述装置可以为单级或多级脱硝装置。
9. 如权利要求 7 或 8 所述的脱硝装置,其特征在于,所述装置适用于与循环流化床烟气脱硫装置衔接使用。

一种循环流化床氮氧化物储存还原烟气的脱硝方法及其装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氮氧化物储存还原烟气脱硝方法,特别是涉及一种循环流化床氮氧化物储存还原烟气脱硝方法,本发明还涉及实现该方法的一种装置。

背景技术

[0002] 氮氧化物(NO_x)是最重要的大气污染物之一,大气中过量的NO_x将导致酸雨、光化学烟雾、臭氧层破坏等严重的生态环境问题,严重制约了全球可持续发展,因此,世界各国均对NO_x的排放制定了严格的标准。由于我国快速的经济增长带动电力、钢铁等能源、资源领域产业的高速发展,导致NO_x排放问题日益突出。作为世界最大的钢铁生产国,我国冶金烧结烟气、锅炉和其他燃烧装置的NO_x排放量是最主要的NO_x排放源,占到NO_x排放总量的50%以上,且其排放总量依然在持续增长。烟气NO_x排放已经严重威胁生态环境和群众健康,阻碍了经济、社会的可持续发展,因此,发展并采取经济有效的脱硝技术控制烧结烟气NO_x排放不仅刻不容缓,而且是一项长期的战略目标。

[0003] 目前烟气NO_x的净化技术主要有选择性非催化还原(SNCR)和选择性催化还原(SCR)等脱硝技术。SNCR需要800-1100℃的高温,将大流量气体加热至800-1100℃,该方法能耗高,且脱硝效率低,一般在40%-60%,所以SNCR难以大面积实行。SCR的操作温度窗口也高于300℃,欲实现大流量烟气的脱硝,在升温还原之外还必须喷入大量的氨气等还原剂,以维持较高的脱硝效率,尽管SCR的脱硝效率在90%以上,但是新安装成本高,占地面积大,抗硫耐水催化剂技术还不成熟,尤其是整体式催化剂的制备和再生比较困难;而且在SCR操作温度和富氧条件下,还原剂的非选择性氧化导致还原剂的大量损失,进一步增加成本。总之,若采用SNCR和SCR技术必须通过加热烧烟气以实现高效脱硝,从而导致高热损失和高能耗,这不仅增加大流量烟气的脱硝能耗与成本,而且操作困难。因此,从经济和能耗上分析,选择性非催化还原(SNCR)和选择性催化还原(SCR)等现有脱硝技术不适合我国国情和节能减排的要求。

[0004] 目前针对大流量、低浓度烟气的NO_x脱除尚缺乏实用工艺技术,尤其是冶金烧结烟气一般经脱硫处理后直接排放,其大流量和低NO_x浓度对现有烟气脱硝技术构成极大的挑战。

[0005] NO_x储存还原技术(NSR)是一项新型机动车尾气净化技术,其工作原理是通过在富氧操作条件下NO_x在NO_x阱催化剂上的氧化储存,然后在还原性气氛下原位还原储存的NO_x并实现催化剂的再生,储存和还原操作交替进行,NSR技术可以在提高燃油效率的同时净化尾气NO_x。涉及的反应如下:

[0006] NO_x储存涉及的反应:

[0007] $\text{NO} + \text{Catalyst} \rightarrow \text{Catalyst-NO}_{(\text{ad})}$

[0008] $\text{NO} + \text{O}_2 + \text{Catalyst} \rightarrow \text{NO}_2$

[0009] $\text{NO} + \text{O}_2 + \text{Catalyst} \rightarrow \text{Catalyst-NO}_2^-$

[0010] $\text{NO} + \text{O}_2 + \text{Catalyst} \rightarrow \text{Catalyst-NO}_3^-$

[0011] $\text{NO}_2 + \text{Catalyst} \rightarrow \text{Catalyst-NO}_{2(\text{ad})}$

[0012] $\text{NO}_2 + \text{Catalyst} \rightarrow \text{Catalyst-NO}_2^-$

[0013] $\text{NO}_2 + \text{Catalyst} \rightarrow \text{Catalyst-NO}_3^-$

[0014] 其中, catalyst 指催化剂; Catalyst-NO_(ad), Catalyst-NO_{2(ad)} 指催化剂上物理吸附的 NO_x (NO+NO₂); Catalyst-NO₂⁻, Catalyst-NO₃⁻ 指催化剂上以亚硝酸盐和硝酸盐形式吸附的 NO_x (NO+NO₂)。

[0015] NO_x 还原涉及的反应:

[0016] $\text{Catalyst-NO}_{(\text{ad})} + \text{Reductant} \rightarrow \text{Catalyst} + \text{N}_2 + \text{O}_2$

[0017] $\text{Catalyst-NO}_{2(\text{ad})} + \text{Reductant} \rightarrow \text{Catalyst} + \text{N}_2 + \text{O}_2$

[0018] $\text{Catalyst-NO}_2^- + \text{Reductant} \rightarrow \text{Catalyst} + \text{N}_2 + \text{O}_2$

[0019] $\text{Catalyst-NO}_3^- + \text{Reductant} \rightarrow \text{Catalyst} + \text{N}_2 + \text{O}_2$

[0020] 其中, Reductant 指还原剂, 可以为还原性的气体或者经过加热可以产生还原气体的物质。

[0021] 根据 NSR 的工作原理, 该技术有望用于烟气脱硝, 但是现有 NSR 技术均无法满足工业烟气脱硝的要求, 其主要问题如下:

[0022] 1.) 现有 NSR 技术采用固定床原位还原形式, 其操作方式不仅需要间歇的提供还原性气体, 无法适应烟气脱硝的连续操作要求;

[0023] 2.) 现有固定床 NSR 技术还原剂利用率低, 在原位还原过程中仍需较大量的还原剂, 但是在 NSR 原位还原操作温度和有氧条件下, 还原剂的非选择性氧化导致还原剂的大量损失。

[0024] 3.) 固定床操作过程通常需要较高的还原温度, 原位再生方式对大流量、低温烟气的净化提出挑战;

[0025] 4.) 目前开发的 NO_x 阱催化剂主要为贵金属催化剂, 高昂的催化剂成本不适合烟气净化。

[0026] 5.) 目前的固定床烟气催化脱硝工艺, 采用整体式催化剂, 反应器压降较高而且催化剂再生、更换困难, 而且固定床自身的重力会挤压催化剂, 存在床层塌陷的危险, 不利于长期稳定运行。

发明内容

[0027] 本发明要解决的技术问题是提供一种连续操作的循环流化床烟气氮氧化物储存还原脱硝方法及其装置。该方法尤其适合大流量烟气脱硝, 脱硝效率高、能耗低; 该装置结构简单, 占地小, 易于和循环流化床脱硫装置衔接使用, 烟气脱硝适应性强。

[0028] 为解决上述技术问题, 本发明提供了一种循环流化床氮氧化物储存还原烟气的脱硝方法, 包括如下步骤:

[0029] a 将烟气经加速或者加压后直接喷入以催化剂为床料的流化床储存反应器中, 在带动床料流动的同时实现 NO_x 的氧化和吸收储存;

[0030] b 通过设置在储存反应器尾部的气固分离器实现气固相分离, 气相可以直接排放或者进入下级 NO_x 净化系统进行净化, 固相催化剂进入流化床还原再生反应器;

[0031] c 存储 NO_x 的催化剂在流化床还原再生反应器中与还原剂接触,还原被储存的 NO_x,实现催化剂再生;

[0032] d 将再生后的催化剂引入流化床储存反应器。

[0033] 上述脱硝方法,其中,所述催化剂为过渡金属复合氧化物催化剂颗粒,优选为,包括稀土固溶体、改性粘土衍生复合氧化物催化剂、过渡金属氧化物改性碳材料、尖晶石或钙钛矿等,催化剂的颗粒为 10nm ~ 10cm。

[0034] 上述脱硝方法,其中,所述还原剂选自氨气、尿素、氢气、一氧化碳、合成气、煤气、瓦斯气、碳氢化合物或高炉热解气、经加热可以产生还原气体的物质中的一种或多种。

[0035] 上述脱硝方法,其中,所述流化床储存反应器的操作温度为 20 ~ 500℃,所述流化床还原再生反应器的操作温度为 50 ~ 600℃。

[0036] 上述脱硝方法,其中,所述流化床储存反应器中烟气流速为 0.1 ~ 50m/s,所述流化床还原再生反应器气相还原剂流速为 0.01 ~ 50m/s。

[0037] 本发明还提供了一种循环流化床氮氧化物储存还原的烟气脱硝装置,该装置包括:流化床储存反应器,用于实现 NO_x 的氧化和吸收储存;气固分离系统,设置于所述流化床储存反应器的尾部,用于实现气固相分离,气相可以直接排放或者进入下级 NO_x 净化系统进行净化,固相催化剂进入流化床还原再生反应器;流化床还原再生反应器,其上部与气固分离系统连接,其下部与流化床储存反应器连接,用于还原被储存的 NO_x,实现催化剂再生。

[0038] 本发明的脱硝装置可以为单级或多级脱硝装置。

[0039] 本发明的脱硝装置适用于与循环流化床烟气脱硫装置衔接使用,尤其适合脱硫后烟气的脱硝处理。

[0040] 本发明提供的一种连续操作的循环流化床氮氧化物储存还原烟气脱硝方法,采用循环流化床技术,通过流化床 NO_x 储存和流化床还原的连续操作,实现 NO_x 储存还原脱硝。使用本技术不仅能够实现 NO_x 的存储和还原连续操作,而且 NO_x 储存和还原在两个流化床反应器中分别进行,两个流化床反应器中操作温度不同,气氛和气体流速不同,从而避免了加热大流量烟气导致的高能耗;另外,本方法采用粉体催化剂,避免了整体式催化剂的成型困难,流化床反应器良好的三传一反性能也有利于克服固定床反应器的不足。

[0041] 本发明的脱硝方法及装置具有如下有益效果:

[0042] 1) 针对大流量烟气特征,通过循环流化床存储还原技术,在储存反应器中将 NO_x 存储固定在催化剂上,不需要喷入大量的 NH₃ 及其它还原性气体;在还原反应器中通过还原剂还原催化剂上储存的 NO_x,避免了单一反应器中还原剂的非选择性氧化损失;

[0043] 2) 本发明的循环流化床 NO_x 储存还原方法和装置将固定床反应器中进行的 NO_x 储存还原分别在两个流化床反应器中循环进行,即采用循环流化床反应器的连续操作代替单一固定床反应器的交替氧化-还原操作;

[0044] 3) 可以根据需要调节还原反应器的流化状态和还原剂的用量;

[0045] 4) 储存阶段不需要外加热源或者稍微加热,还原阶段可以根据需要调解加热温度,有效避免了热损失,降低能耗;

[0046] 5) 不受烟气流量和流速的影响,扩大了烟气脱硝的应用范围和适应性,尤其适合与流化床脱硫设备联合使用;

[0047] 6) 工艺简单, 结构紧凑, 节约资金和占地面积, 烟气净化效果好, 脱硝率可达 85% 以上, 满足环保要求。

附图说明

[0048] 图 1 为本发明循环流化床氮氧化物储存还原烟气的脱硝装置示意图。

具体实施方式

[0049] 下面结合附图详细说明本发明的脱硝方法及其装置。

[0050] 如图 1 所示, 本发明的循环流化床氮氧化物储存还原烟气的脱硝装置, 包括流化床储存反应器 4、气固分离器 6 和流化床还原再生反应器 10。气固分离器 6 通过烟气出口连接管 5 与流化床储存反应器 4 连接, 气固分离器 6 的下方与流化床还原再生反应器 10 相连, 流化床还原再生反应器 10 通过循环料进料管 11 与流化床储存反应器 4 连接。

[0051] 烟气经烟气压缩机 1 加压或加速后通过烟气喷嘴 2 喷入流化床储存反应器 4, 粉体 NO_x 阱催化剂通过催化剂入口 3 预先置于流化床 NO_x 储存反应器内作为床料, 烟气带动 NO_x 阱催化剂一起流化。在 NO_x 储存流化床反应器 4 内实现 NO_x 阱催化剂对 NO_x 的储存, 并从烟气中消除 NO_x , 催化剂上存储的 NO_x 可以为硝酸盐、亚硝酸盐或者其他形式的固定化的 NO_x (吸收、吸附或者氧化吸收)。

[0052] 流化床储存反应器中的烟气和储存 NO_x 的催化剂通过烟气出口连接管 5 进入气固分离器 6, 气固相在气固分离器 6 中实现气固相分离, 气相可以直接通过净化气体出口 7 达标排放或者在未达标情况下进入下级循环流化床 NO_x 储存还原反应器进一步处理, 储存 NO_x 的固相催化剂颗粒进入流化床还原再生反应器 10。

[0053] 根据 NO_x 的储存量, 通过还原剂入口 8 向流化床还原再生反应器 10 中喷入还原剂, 并带动固相催化剂流动, 根据还原剂还原能力和催化剂的催化性能的强弱, 通过加热器 9 调节反应器的温度, 最大限度实现 NO_x 的选择性催化还原, 同时实现 NO_x 阱催化剂的再生。

[0054] 再生后的 NO_x 阱催化剂颗粒和反应后的气体及其可能未完全反应的还原气体通过循环物料进料管 11 一起进入流化床储存反应器 4, 实现催化剂的循环使用。

[0055] 本发明中所用的 NO_x 阱催化剂包括稀土固溶体、改性粘土衍生复合氧化物催化剂、过渡金属氧化物改性碳材料、尖晶石或钙钛矿等, 催化剂颗粒为 $10\text{nm} \sim 10\text{cm}$ 。

[0056] 本发明中, NO_x 储存和还原在两个流化床反应器中分别进行, 两个流化床反应器中操作温度、气氛和气体流速可以分别不同, 从而避免了加热大流量烟气导致的高能耗。流化床储存反应器的操作温度为 $20 \sim 500^\circ\text{C}$, 流化床还原再生反应器的操作温度为 $50 \sim 700^\circ\text{C}$; 流化床储存反应器中烟气流速为 $0.1 \sim 50\text{m/s}$, 流化床还原再生反应器气相还原剂流速为 $0.01 \sim 50\text{m/s}$ 。

[0057] 经本发明的装置对烟气进行脱硝后, 脱硝率可以达到 85% 以上。

[0058] 本发明的装置方便与循环流化床烟气脱硫装置衔接使用, 尤其适合脱硫后烟气的脱硝处理。

[0059] 本发明的脱硝装置可以设计成单级或多级脱硝装置。

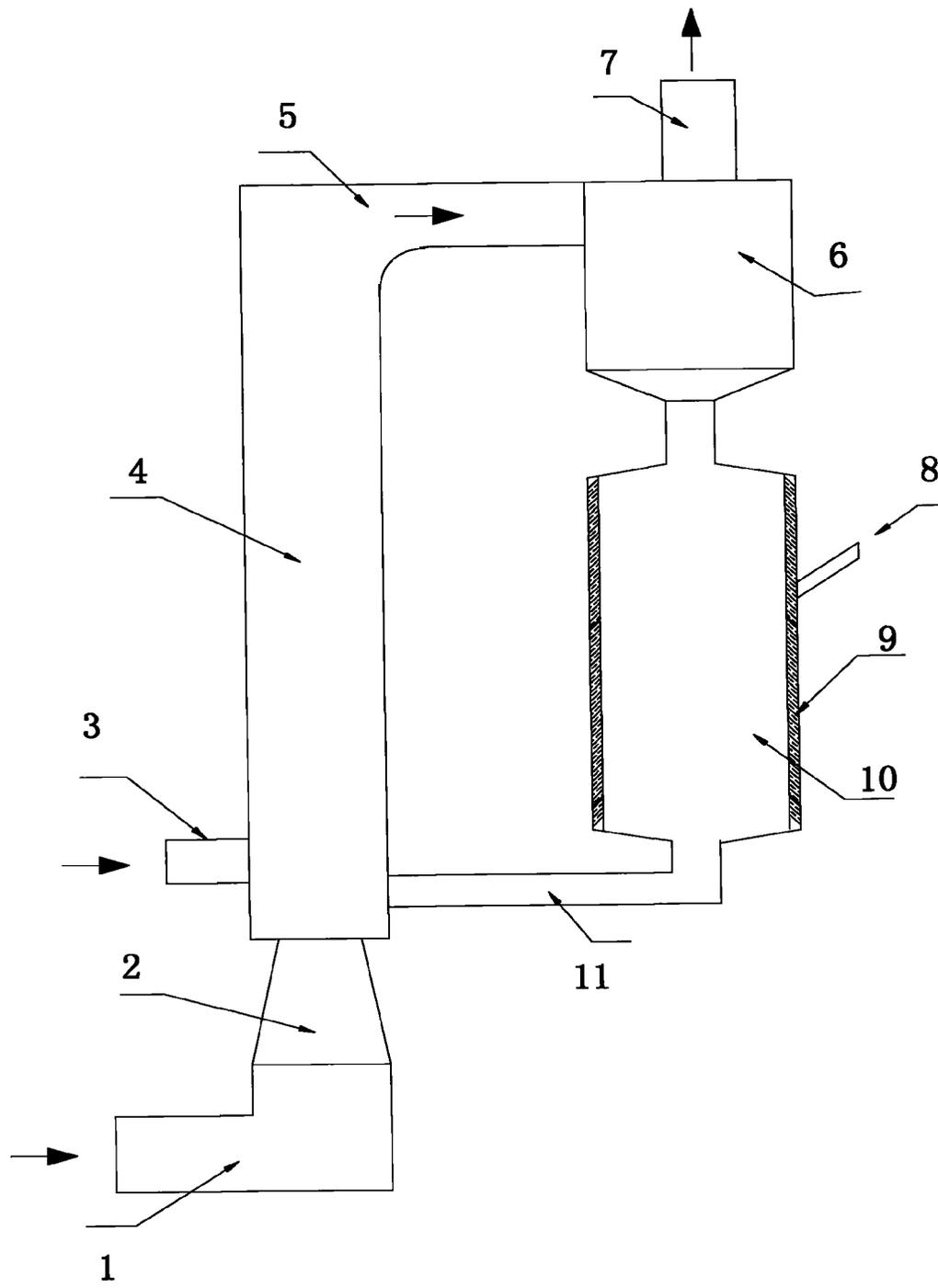


图 1