



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101391178 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 25

(21) 申请号 200810079657. 6

CN 1102435 C, 2003. 03. 05, 权利要求 1-2.

(22) 申请日 2008. 10. 24

Dipl-Ing M. Hocquel.

(73) 专利权人 中国科学院山西煤炭化学研究所
地址 030001 山西省太原市 165 信箱

Dynamisches Verhalten von Hg an
SCR-DENOX-Katalysatoren. 《VGB
PowerTech》. 2003, 表 1.

(72) 发明人 刘振宇 王钧伟 杨建丽 肖勇

Sandhya Eswaran 等. Understanding
mercury conversion in selective catalytic
reduction (SCR) catalysts. 《Energy &
Fuels》. 2005, 第 19 卷 2328-2334.

(74) 专利代理机构 山西五维专利事务所(有限
公司) 14105

向飞. 活性炭负载催化剂对模拟烟气中单质
汞的吸附. 《环境科学与技术》. 2007, 第 30 卷(第
9 期), 7-8.

代理人 李毅

审查员 董晓静

(51) Int. Cl.

B01D 53/86 (2006. 01)

B01D 53/64 (2006. 01)

B01J 23/22 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2008012878 A1, 2008. 01. 31, 全文.

US 20030170159 A1, 2003. 09. 11, 0051 段.

KR 100765405 B, 2007. 10. 12, 摘要.

CN 10037564 C, 2008. 03. 19, 全文.

CN 1331571 C, 2007. 08. 15, 全文.

US 0112042 A1, 2005. 05. 26, 0057 段.

US 20040202596 A1, 2004. 10. 14, 0063 段.

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种应用 V₂O₅/ 炭材料催化剂脱除烟气中汞的方法

(57) 摘要

一种应用 V₂O₅/ 炭材料催化剂脱除烟气中汞的方法是将催化剂装于固定床反应器中, 控制反应温度 120-180℃, 通入常压含汞烟气, 其中汞的浓度为 0. 5-3070 μg/m³, 空速 10000-100000h⁻¹; 所述的催化剂为 V₂O₅/ 炭材料催化剂, 其重量百分比组成是: 炭材料 90-99. 5%, 以 V₂O₅为计量单位钒氧化物 0. 5-10%。本发明具有较高的对汞的催化氧化脱除能力, 降低了运行成本, 解决了二次污染的优点。

CN 101391178 B

1. 一种应用 V_2O_5 / 炭材料催化剂脱除烟气中汞的方法, 其特征在于包括如下步骤:

将催化剂装于固定床反应器中, 控制反应温度 $120-180^{\circ}\text{C}$, 通入常压含汞烟气, 其中汞的浓度为 $0.5-3070 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 空速 $10000-100000\text{h}^{-1}$;

所述的催化剂为 V_2O_5 / 炭材料催化剂, 其重量百分比组成是: 炭材料 $90-99.5\%$, 以 V_2O_5 为计量单位钒氧化物 $0.5-10\%$;

所述的炭材料为活性炭、活性焦或活性炭纤维。

一种应用 V_2O_5 / 炭材料催化剂脱除烟气中汞的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种脱除烟气中元素汞的方法,具体是涉及一种应用 V_2O_5 / 炭材料催化剂催化氧化脱除烟气中汞的方法。

背景技术

[0002] 煤炭是我国的主要能源,近年来随着我国经济的发展,对煤炭的利用量也越来越大。由此引起的环境污染问题也更加突出,严重影响了生态环境和人体健康以及经济的可持续发展。因此,高效解决燃煤污染问题是我国能源可持续发展的重要内容。汞是煤燃烧释放的有害重金属污染物之一,对环境及人体会造成很大危害。虽然发达国家已投入巨资进行相关研究,但目前尚未形成经济有效的控制技术。

[0003] 燃煤烟气中汞的形态主要有气态的 Hg^0 和 Hg^{2+} 及颗粒态的 Hg_p 。其中,大部分 Hg_p 能随飞灰一起被电除尘器或布袋除尘器去除; Hg^{2+} 易溶于水,可以较容易地通过湿式除尘或湿法脱硫装置得到脱除; Hg^0 由于其具有高挥发性和难溶于水等特点,难以被现有的污染物控制装置脱除,因而成为燃煤烟气脱除研发的重点。

[0004] 对于 Hg^0 的排放控制,目前研发的主要方法是在烟道中喷入活性炭粉末吸附气态汞。但活性炭在较高的烟气温度下,其吸附能力较低。特别是采用喷入的方式,活性炭与烟气接触的时间较短,使得活性炭的利用率低、喷入量大,不仅要消耗大量的活性炭,提高成本,而且导致灰的含炭量增加,使其难以满足建筑材料的要求。

发明内容

[0005] 本发明的目的是针对现有汞污染控制技术的不足,提供一种应用 V_2O_5 / 炭材料催化剂催化氧化脱除烟气中汞的方法,高效脱除烟气中的汞,而且不对环境造成二次污染。

[0006] 为实现这一目的,本发明的技术方案中,采用发明专利“一种脱除烟气氮氧化物的催化剂及其制法和用途”,专利号为 99104246.8 中 V_2O_5 / 炭材料催化剂,其重量百分比组成为:炭材料 90-99.5%,钒氧化物(以 V_2O_5 为计量单位)0.5-10%。

[0007] 所述的炭材料为包括活性炭、活性焦或活性炭纤维

[0008] V_2O_5 / 炭材料催化剂制备方法是将活性炭材料放入 0.05-1 摩尔/升的含钒溶液,浸渍 1-20 小时,或用离子交换法和沉淀法浸渍,然后于 110℃ 干燥 12 小时,在空气或惰性气氛下,250-600℃ 煅烧 2-10 小时,即得催化剂。

[0009] 本发明的催化剂应用方法是将催化剂装于固定床反应器中,控制反应温度 120-180℃,通入常压含汞烟气,其中汞的浓度为 0.5-3070 $\mu g/m^3$,空速 10000-100000 h^{-1} 。

[0010] 本发明与现有技术相比,具有以下优点:

[0011] 1、采用固定床反应器,烟气可与催化剂均匀接触,增长了接触时间,使催化剂的脱汞能力可以充分利用。

[0012] 2、负载 V_2O_5 到活性焦,促进了汞在其上的催化氧化,显著提高了其对汞的脱除能力,且烟气中 SO_2 不仅对催化剂无毒化作用,反而对其脱汞有明显的促进作用。

[0013] 3、催化剂可再生循环使用,降低了成本,解决了二次污染问题。

具体实施方式

[0014] 实施例 1

[0015] 1 克活性焦用 1 毫升 0.1 摩尔 / 升的 $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液浸渍 10 小时,然后于 110°C 干燥 12 小时,在氩气气氛下, 500°C 煅烧 2 小时,即得 1wt% V_2O_5 / 活性焦催化剂。

[0016] 将该催化剂装填于固定床石英管反应器中,两端用石英棉固定。催化剂在反应器中升温至 120°C 后,开始通入含 Hg^0 的模拟烟气,空速 10000h^{-1} ,恒温吸附 24h。模拟烟气组成为 :6.3% O_2 ,6% H_2O ,1500ppm SO_2 , N_2 为平衡气, Hg^0 浓度为 $420\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。同样,进行了相同条件下的活性炭脱汞实验作为对比。实验结果为 :催化剂在 24h 的吸汞量达到 $206\ \mu\text{g}/\text{g}$ - 催化剂,活性炭的吸汞量为 $19\ \mu\text{g}/\text{g}$ - 活性炭。

[0017] 实施例 2

[0018] 1 克活性焦用 1 毫升 0.05 摩尔 / 升的 $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液浸渍 2 小时,然后于 110°C 干燥 12 小时,在氩气气氛下, 450°C 煅烧 5 小时,即得 0.5wt% V_2O_5 / 活性焦催化剂。

[0019] 将该催化剂装填于固定床石英管反应器中,两端用石英棉固定。催化剂在反应器中升温至 120°C 后,开始通入含 Hg^0 的模拟烟气,空速 15000h^{-1} ,恒温吸附 24h。模拟烟气组成为 :6.3% O_2 ,6% H_2O ,1000ppm SO_2 , N_2 为平衡气, Hg^0 浓度为 $420\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。实验结果为 :催化剂在 24h 的吸汞量达到 $140\ \mu\text{g}/\text{g}$ - 催化剂。

[0020] 实施例 3

[0021] 1 克活性炭纤维

[0022] 用 1 毫升 0.5 摩尔 / 升的 $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液浸渍 5 小时,然后于 110°C 干燥 12 小时,在氩气气氛下, 350°C 煅烧 10 小时,即得 5wt% V_2O_5 / 活性炭纤维催化剂。

[0023] 将该催化剂装填于固定床石英管反应器中,两端用石英棉固定。催化剂在反应器中升温至 120°C 后,开始通入含 Hg^0 的模拟烟气,空速 10000h^{-1} ,恒温吸附 24h。模拟烟气组成为 :6.3% O_2 ,6% H_2O ,1500ppm SO_2 , N_2 为平衡气, Hg^0 浓度为 $420\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。实验结果为 :催化剂在 24h 的吸汞量达到 $234\ \mu\text{g}/\text{g}$ - 催化剂。

[0024] 实施例 4

[0025] 1 克活性焦用 1 毫升 1 摩尔 / 升的 $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液浸渍 8 小时,然后于 110°C 干燥 12 小时,在氩气气氛下, 600°C 煅烧 7 小时,即得 10wt% V_2O_5 / 活性焦催化剂。

[0026] 将该催化剂装填于固定床石英管反应器中,两端用石英棉固定。催化剂在反应器中升温至 120°C 后,开始通入含 Hg^0 的模拟烟气,空速 10000h^{-1} ,恒温吸附 24h。模拟烟气组成为 :5% O_2 ,4% H_2O ,1500ppm SO_2 , N_2 为平衡气, Hg^0 浓度为 $870\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。实验结果为 :催化剂在 24h 的吸汞量达到 $468\ \mu\text{g}/\text{g}$ - 催化剂。

[0027] 实施例 5

[0028] 1 克活性炭用 1 毫升 0.1 摩尔 / 升的 $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液浸渍 12 小时,然后于 110°C 干燥 12 小时,在氩气气氛下, 300°C 煅烧 2 小时,即得 1wt% V_2O_5 / 活性炭催化剂。

[0029] 将该催化剂装填于固定床石英管反应器中,两端用石英棉固定。催化剂在反应器中升温至 150°C 后,开始通入含 Hg^0 的模拟烟气,空速 10000h^{-1} ,恒温吸附 24h。模拟烟气组成为 :6% O_2 ,3% H_2O ,1200ppm SO_2 , N_2 为平衡气, Hg^0 浓度为 $420\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。实验结果为 :催化

剂在 24h 的吸汞量达到 252 $\mu\text{g/g}$ - 催化剂。

[0030] 实施例 6

[0031] 1 克活性焦用 1 毫升 0.1 摩尔 / 升的 $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液浸渍 15 小时, 然后于 110 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 小时, 在氩气气氛下, 400 $^\circ\text{C}$ 煅烧 5 小时, 即得 1wt% V_2O_5 / 活性焦催化剂。

[0032] 将该催化剂装填于固定床石英管反应器中, 两端用石英棉固定。催化剂在反应器中升温至 180 $^\circ\text{C}$ 后, 开始通入含 Hg^0 的模拟烟气, 空速 10000 h^{-1} , 恒温吸附 24h。模拟烟气组成为: 6.3% O_2 , 6% H_2O , 1500ppm SO_2 , N_2 为平衡气, Hg^0 浓度为 420 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。实验结果为: 催化剂在 24h 的吸汞量达到 231 $\mu\text{g/g}$ - 催化剂。

[0033] 实施例 7

[0034] 1 克活性焦用 1 毫升 0.1 摩尔 / 升的 $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液浸渍 15 小时, 然后于 110 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 小时, 在氩气气氛下, 500 $^\circ\text{C}$ 煅烧 5 小时, 即得 1wt% V_2O_5 / 活性焦催化剂。

[0035] 将该催化剂装填于固定床石英管反应器中, 两端用石英棉固定。催化剂在反应器中升温至 120 $^\circ\text{C}$ 后, 开始通入含 Hg^0 的模拟烟气, 空速 10000 h^{-1} , 恒温吸附 200h, 使催化剂吸汞饱和。模拟烟气组成为: 6.3% O_2 , 6% H_2O , 1500ppm SO_2 , N_2 为平衡气, Hg^0 浓度为 3070 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。实验结果为: 催化剂的饱和吸汞量达到 3042 $\mu\text{g/g}$ - 催化剂。

[0036] 实施例 8

[0037] 1 克活性焦用 1 毫升 0.1 摩尔 / 升的 $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液浸渍 10 小时, 然后于 110 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 小时, 在氩气气氛下, 500 $^\circ\text{C}$ 煅烧 5 小时, 即得 1wt% V_2O_5 / 活性焦催化剂。

[0038] 将该催化剂装填于固定床石英管反应器中, 两端用石英棉固定。催化剂在反应器中升温至 120 $^\circ\text{C}$ 后, 开始通入含 Hg^0 的模拟烟气, 空速 30000 h^{-1} , 恒温吸附 24h。模拟烟气组成为: 6.3% O_2 , 6% H_2O , 1500ppm SO_2 , N_2 为平衡气, Hg^0 浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。实验结果为: 催化剂在 24h 的吸汞量达到 5.8 $\mu\text{g/g}$ - 催化剂。

[0039] 实施例 9

[0040] 1 克活性焦用 1 毫升 0.2 摩尔 / 升的 $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液浸渍 10 小时, 然后于 110 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 小时, 在氩气气氛下, 500 $^\circ\text{C}$ 煅烧 5 小时, 即得 2wt% V_2O_5 / 活性焦催化剂。

[0041] 将该催化剂装填于固定床石英管反应器中, 两端用石英棉固定。催化剂在反应器中升温至 120 $^\circ\text{C}$ 后, 开始通入含 Hg^0 的模拟烟气, 空速 100000 h^{-1} , 恒温吸附 24h。模拟烟气组成为: 6.3% O_2 , 6% H_2O , 1500ppm SO_2 , N_2 为平衡气, Hg^0 浓度为 1020 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。实验结果为: 催化剂在 24h 的吸汞量达到 135 $\mu\text{g/g}$ - 催化剂。

[0042] 实施例 10

[0043] 1 克活性焦用 1 毫升 0.1 摩尔 / 升的 $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液浸渍 10 小时, 然后于 110 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 小时, 在氩气气氛下, 500 $^\circ\text{C}$ 煅烧 5 小时, 即得 1wt% V_2O_5 / 活性焦催化剂。

[0044] 将该催化剂装填于固定床石英管反应器中, 两端用石英棉固定。催化剂在反应器中升温至 120 $^\circ\text{C}$ 后, 开始通入含 Hg^0 的模拟烟气, 空速 10000 h^{-1} , 恒温吸附 24h。模拟烟气组成为: 6.3% O_2 , N_2 为平衡气, Hg^0 浓度为 420 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。实验结果为: 催化剂在 24h 的吸汞量达到 125 $\mu\text{g/g}$ - 催化剂。

[0045] 实施例 11

[0046] 1 克活性焦用 1 毫升 0.1 摩尔 / 升的 $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液浸渍 10 小时, 然后于 110 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 小时, 在氩气气氛下, 500 $^\circ\text{C}$ 煅烧 5 小时, 即得 1wt% V_2O_5 / 活性焦催化剂。

[0047] 将该催化剂装填于固定床石英管反应器中,两端用石英棉固定。催化剂在反应器中升温至 120℃后,开始通入含 Hg^0 的模拟烟气,空速 10000h^{-1} ,恒温吸附 24h。模拟烟气组成为:6.3% O_2 ,1500ppm SO_2 , N_2 为平衡气, Hg^0 浓度为 $420\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。实验结果为:催化剂在 24h 的吸汞量达到 $185\ \mu\text{g}/\text{g}$ - 催化剂。