



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115350562 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 18

(21) 申请号 202211285520.2

B01D 53/76 (2006.01)

(22) 申请日 2022.10.20

B01D 53/78 (2006.01)

(71) 申请人 格林斯达(北京)环保科技股份有限公司

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

地址 100176 北京市大兴区荣华南路19号  
中铁十九局7层

申请人 北京石油化工学院

(72) 发明人 戴恩平 张伟 李翠清 张晨  
乔南利 喻正保 罗林军

(74) 专利代理机构 北京知元同创知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11535

专利代理师 张炳楠

(51) Int. Cl.

B01D 53/04 (2006.01)

B01D 53/75 (2006.01)

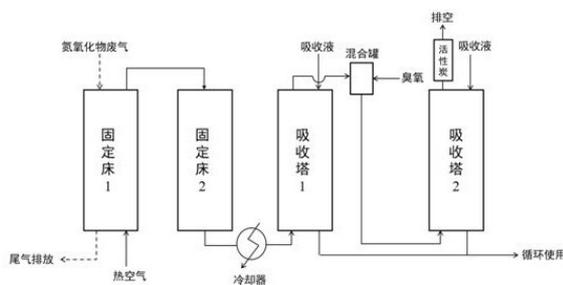
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

一种含氮氧化物废气的处理方法

(57) 摘要

本发明属于工业废气处理技术领域,具体涉及一种含氮氧化物废气的处理方法。所述方法采用第一吸附剂将低浓度的氮氧化物浓缩,接着采用热空气将吸附的氮氧化物脱附,然后采用高活性的催化剂将氮氧化物催化氧化后进行吸收处理,将绝大部分氮氧化物脱除,对于剩下的氮氧化物,再对其进行臭氧氧化和吸收处理。本发明采用吸附剂将低浓度的氮氧化物浓缩,浓缩后的废气气量较初始废气气量大大降低,提高了氧化效率和吸收效率,且氮氧化物可深度脱除,同时减少了设备成本和操作成本。本发明的技术方案采用的催化氧化法在150℃下一氧化氮转化率最高可达96.6%,节省了90%以上臭氧的消耗量,氮氧化物脱除率最高可达到99.9%,经济效益显著。



1. 一种氮氧化物废气的处理方法,其特征在于,所述方法包括:

(1) 将包含一氧化氮的气体与第一吸附剂接触,以使所述第一吸附剂至少吸附有一氧化氮;

所述第一吸附剂选自下列分子筛或改性分子筛:Ag $\beta$ 、Ce $\beta$ 、TS-1、CeY、AgY、CuY或HZSM-5;

(2) 加热步骤(1)中得到的吸附有一氧化氮的第一吸附剂,得到脱附后的第一尾气;

(3) 将步骤(2)中脱附后的第一尾气在催化剂的作用下进行催化氧化反应;

所述的催化剂具有下式(I)所示的结构:



其中,x选自0.1~3的数;y为选自0.1~5的数;z为选自0.05~2的数;

以Mn的含量计,所述的催化剂中Mn的负载量为1wt%~20wt%;

(4) 将步骤(3)中催化氧化反应产生的第二尾气与第二吸附剂接触,产生第三尾气;

所述第二吸附剂选自碱金属氢氧化物的水溶液或水;

(5) 将步骤(4)中产生的第三尾气与臭氧接触,产生第四尾气;

(6) 将步骤(5)中产生的第四尾气与第三吸附剂接触,产生第五尾气;

所述第三吸附剂选自碱金属氢氧化物的水溶液或水;

条件是所述第二吸附剂和第三吸附剂中的至少一种选自碱金属氢氧化物的水溶液;

以及,

任选存在的步骤(7):将步骤(6)中第四尾气与第三吸附剂接触后产生的第五尾气中残留的臭氧分解;

其中,步骤(7)中分解臭氧后产生第六尾气,所述第六尾气排向大气。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述接触在第一固定床中进行;

所述包含一氧化氮的气体中,氮的氧化物的总体积浓度为30ppm以上;

所述包含一氧化氮的气体中,一氧化氮在所述氮的氧化物中的体积百分比为50%以上;

所述包含一氧化氮的气体以流体的形式与第一吸附剂接触,所述包含一氧化氮的气体的空速为1000~10000 h<sup>-1</sup>。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述加热通过热空气进行加热;

所述热空气通过流体形式与所述吸附有一氧化氮的第一吸附剂接触,所述热空气的空速为100~1000 h<sup>-1</sup>;

所述加热的温度为80~300°C。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,步骤(3)中,式(I)所示的催化剂选自如下中的一种:MnNi<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>/TiO<sub>2</sub>、MnNi<sub>2</sub>Zr<sub>4</sub>Ce/TiO<sub>2</sub>、MnNiZr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>/TiO<sub>2</sub>、MnNi<sub>2</sub>ZrCe<sub>0.5</sub>/TiO<sub>2</sub>、MnNi<sub>0.5</sub>ZrCe<sub>0.25</sub>/TiO<sub>2</sub>、MnNi<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.1</sub>/TiO<sub>2</sub>;

所述催化氧化反应在第二固定床中进行;

所述脱附后的第一尾气以流体形式与第二固定床中催化剂接触,脱附后的第一尾气的空速为200~2000 h<sup>-1</sup>。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤(4)中,所述第二尾气与所述第二吸附

剂的气液比为 $30\sim 1200\text{ m}^3/\text{m}^3$ ;

所述碱金属氢氧化物选自氢氧化钠、氢氧化钾或其混合物。

6. 根据权利要求5所述的方法, 其特征在于, 步骤(5)中, 所述臭氧与所述第三尾气中一氧化氮的摩尔比为 $1\sim 100:1$ 。

7. 根据权利要求6所述的方法, 其特征在于, 步骤(6)中, 所述第五尾气中氮氧化物的含量为 $1\sim 20\text{ppm}$ ;

所述第四尾气与所述第三吸附剂的气液比为 $30\sim 1200\text{ m}^3/\text{m}^3$ ;

所述碱金属氢氧化物选自氢氧化钠、氢氧化钾或其混合物。

8. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述催化剂的制备方法包括: 按照 $\text{MnNi}_x\text{Zr}_y\text{Ce}_z/\text{TiO}_2$ 中各化学计量比, 将硝酸锰、硝酸镍、硝酸钴、硝酸铈溶于去离子水中, 然后加入 $\text{TiO}_2$ , 经烘干和焙烧后得到所述催化剂;

所述焙烧的温度为 $400\sim 600^\circ\text{C}$ ; 所述焙烧的时间为 $1\sim 10\text{ h}$ 。

## 一种含氮氧化物废气的处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于工业废气处理技术领域,具体涉及一种含氮氧化物废气的处理方法。

### 背景技术

[0002] 氮氧化物是大气主要污染物之一,主要来自化石燃料燃烧以及化肥、制药、有机合成、金属冶炼、电子等行业产生的废气。氮氧化物不仅会导致酸雨的形成,还会造成光化学烟雾形成、臭氧层破坏等问题。此外,如果氮氧化物吸入人体,不仅会对神经系统造成极大的伤害,同时对呼吸系统等有强烈的腐蚀和刺激作用。因此,氮氧化物的治理具有重要的社会需求和现实意义。

[0003] 目前,氮氧化物的处理方法主要包括吸附法、选择性非催化还原法(SNCR)、选择性催化还原法(SCR)、等离子体活化法、吸收法、催化氧化法等方式。其中,吸收法操作条件温和、气体处理量大、对气体适应性强,是应用较广泛的氮氧化物脱除方法。在该方法中,由于氮氧化物中以一氧化氮居多,且一氧化氮难溶于水,而二氧化氮易溶于水,因而需要采用强氧化剂将一氧化氮氧化为二氧化氮。常用的强氧化剂有 $\text{NaClO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、臭氧等。然而,由于臭氧等强氧化剂生产成本较高,且电子等行业废气量大、氮氧化物浓度低,导致处理成本较高、效率较低。

[0004] 此外,尽管以空气为氧化剂的催化氧化脱硝技术绿色经济、成本低、对一氧化氮氧化率较高,但相应催化剂的催化活性仍需进一步提高,以实现在较低的温度下深度脱硝。并且,对于电子等行业,其废气量大,且其中氮氧化物的浓度较低,故采用一般的催化氧化脱硝方法的能耗较高,效率较低。

### 发明内容

[0005] 为了改善上述技术问题,本发明提供一种含氮氧化物废气的处理方法,其中所述处理方法包括以下步骤:

- (1) 将包含一氧化氮的气体与第一吸附剂接触,以使所述第一吸附剂至少吸附有一氧化氮;
- (2) 加热步骤(1)中得到的吸附有一氧化氮的第一吸附剂,得到脱附后的第一尾气;
- (3) 将步骤(2)中脱附后的第一尾气在催化剂的作用下进行催化氧化反应;
- (4) 将步骤(3)中催化氧化反应产生的第二尾气与第二吸附剂接触,产生第三尾气;
- (5) 将步骤(4)中产生的第三尾气与臭氧接触,产生第四尾气;
- (6) 将步骤(5)中产生的第四尾气与第三吸附剂接触,产生第五尾气。

[0006] 根据本发明的实施方案,步骤(1)中,可将所述包含一氧化氮的气体以流体的形式与第一吸附剂接触,以使所述第一吸附剂至少吸附有一氧化氮。

[0007] 根据本发明的实施方案,步骤(1)中,所述接触可以在第一固定床中进行。

[0008] 根据本发明的实施方案,步骤(1)中,可以将所述包含一氧化氮的气体以流体的形式通入含有第一吸附剂的第一固定床,以使所述第一吸附剂至少吸附有一氧化氮。

[0009] 根据本发明的实施方案,所述包含一氧化氮的气体还可以含有或不含有其他氮氧化物。所述其他氮氧化物可以选自氮的氧化物,例如二氧化氮。优选地,所述包含一氧化氮的气体中,一氧化氮的体积百分比大于二氧化氮。

[0010] 根据本发明的实施方案,所述包含一氧化氮的气体中,氮的氧化物的总体积浓度可以为30ppm以上,例如30~20000ppm或者甚至高于20000ppm,例如100~1000ppm,其实例可以为30ppm、40ppm、50ppm、60ppm、70ppm、80ppm、90ppm、100ppm、200ppm、300ppm、400ppm、500ppm、600ppm、700ppm、800ppm、900ppm、1000ppm、1500ppm、2000ppm、2500ppm、3000ppm、3500ppm、4000ppm、4500ppm、5000ppm、5500ppm、6000ppm、6500ppm、7000ppm、7500ppm、8000ppm、8500ppm、9000ppm、9500ppm、10000ppm、15000ppm或20000ppm。

[0011] 根据本发明的实施方案,所述包含一氧化氮的气体中,一氧化氮在所述氮的氧化物中的体积百分比可以为50%以上,例如50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、81%、82%、83%、84%、85%、86%、87%、88%、89%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.9%或更高。

[0012] 根据本发明的实施方案,步骤(1)中,当所述包含一氧化氮的气体以流体的形式与第一吸附剂接触时,所述包含一氧化氮的气体的空速可以为1000~10000 h<sup>-1</sup>,例如1000 h<sup>-1</sup>、2000 h<sup>-1</sup>、3000 h<sup>-1</sup>、4000 h<sup>-1</sup>、5000 h<sup>-1</sup>、6000 h<sup>-1</sup>、7000 h<sup>-1</sup>、8000 h<sup>-1</sup>、9000 h<sup>-1</sup>或10000 h<sup>-1</sup>。

[0013] 根据本发明的实施方案,步骤(1)中,包含一氧化氮的气体与第一吸附剂接触的时间为40-200min,优选为60-180min,其实例为40min、50min、60min、70min、80min、90min、100min、110min、120min、130min、140min、150min、160min、170min或180min。更优选地,设置所述包含一氧化氮的气体与第一吸附剂接触的时间,以使所述第一吸附剂达到吸附饱和的状态。

[0014] 优选地,当所述第一吸附剂达到吸附饱和的状态时,停止所述包含一氧化氮的气体与所述第一吸附剂的接触。

[0015] 根据本发明的实施方案,步骤(1)中,包含一氧化氮的气体与第一吸附剂接触的温度可以为5~50℃,如5℃、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、45℃或50℃。

[0016] 根据本发明的实施方案,步骤(1)中,当所述包含一氧化氮的气体还含有其他氮氧化物时,在将包含一氧化氮的气体与第一吸附剂接触后,所述第一吸附剂除吸附一氧化氮外,还吸附有所述其他氮氧化物。

[0017] 根据本发明的实施方案,步骤(1)中,所述第一吸附剂优选固体吸附剂,例如多孔固体吸附材料,优选分子筛或改性分子筛。作为实例,所述第一吸附剂可以选自下列中的一种、两种或更多种:现有技术可商购的分子筛(如H $\beta$ 、TS-1、NaY、丝光沸石、HZSM-5等)、改性分子筛(如离子交换改性分子筛,例如Ag $\beta$ 、Ce $\beta$ 、Cu $\beta$ 、Ag-ZSM-5、CeY、CuY、AgY等负载金属离子的改性分子筛)。

[0018] 本领域技术人员应当理解,上述离子交换改性分子筛也可表示为M@分子筛的形式,所述M为金属离子,例如Ce@ $\beta$ 分子筛、Cu@ $\beta$ 分子筛、Ag@ZSM-5分子筛、Ce@Y分子筛、Cu@Y分子筛、Ag@Y分子筛等形式。

[0019] 所述改性分子筛或离子交换改性分子筛可以通过现有技术已知的方法制备。作为选择,所述离子交换改性分子筛的制备方法可包括如下步骤:将含钠盐的分子筛与金属硝酸盐化合物溶液混合,加热反应后采用水洗涤,将制备的中间产物焙烧后,制备得到所述离子交换改性分子筛。

[0020] 根据本发明的实施方案,所述离子交换改性分子筛的制备方法中,含钠盐的分子筛可以选自负载有Na离子的分子筛,其实例可以选自Na $\beta$ 、Na-ZSM-5或NaY分子筛等中的一种、两种或更多种。

[0021] 根据本发明的实施方案,所述离子交换改性分子筛的制备方法中,金属硝酸盐化合物例如为Ag、Ce或Cu的硝酸盐,如硝酸银、硝酸铈或硝酸铜中的一种、两种或更多种。

[0022] 根据本发明的实施方案,所述离子交换改性分子筛的制备方法中,含钠盐的分子筛与金属硝酸盐化合物溶液的质量比为1:4-12,优选为1:6-10,其实例可以为1:6、1:7、1:8、1:9、1:10、1:11或1:12。金属硝酸盐化合物溶液的浓度为0.01~1mol/L,优选为0.02~0.5mol/L,可以为0.02mol/L、0.03mol/L、0.05mol/L、0.08mol/L、0.1mol/L、0.2mol/L、0.3mol/L或0.5mol/L。

[0023] 根据本发明的实施方案,所述离子交换改性分子筛的制备方法中,加热的温度为40-100℃,优选为60-90℃。

[0024] 根据本发明的实施方案,所述离子交换改性分子筛的制备方法中,在焙烧前,还可以对中间产物进行烘干处理,烘干的温度为90-130℃,优选为100-120℃。对烘干的时间不作特别限定,只要能够除去或基本上除去中间产物中的水即可。

[0025] 根据本发明的实施方案,所述离子交换改性分子筛的制备方法中,焙烧的温度为400-600℃,优选为450-550℃;焙烧的时间为1-20h,优选为3-15h,例如1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12h。

[0026] 作为本发明示例性的实施方案,所述离子交换改性分子筛的制备方法可以包括如下步骤:按照1:10的质量比将含钠盐的分子筛与0.01~1mol/L的金属硝酸盐化合物的水溶液混合,然后在80℃温度下回流4h后过滤;用去离子水洗涤滤饼,将滤饼在120℃烘干12h,然后在500℃下焙烧5h,制备得到所述离子交换改性分子筛。

[0027] 根据本发明的实施方案,步骤(1)中,将包含一氧化氮的气体与第一吸附剂接触后,未被吸附的气体中氮氧化物的体积百分比浓度低于与第一吸附剂接触前的所述包含一氧化氮的气体中的氮氧化物的体积百分比浓度。

[0028] 优选地,将包含一氧化氮的气体与第一吸附剂接触后,未被吸附的气体中氮氧化物的体积百分比浓度低于30ppm,例如为30ppm以下、20ppm以下、10ppm以下或更低。

[0029] 根据本发明的实施方案,步骤(2)中,所述的加热可以通过热空气进行加热。

[0030] 优选地,所述热空气可以通过流体形式与所述吸附有一氧化氮的第一吸附剂接触。

[0031] 根据本发明的实施方案,步骤(2)中,当所述热空气通过流体形式与所述吸附有一氧化氮的第一吸附剂接触时,所述热空气的空速为100~1000 h<sup>-1</sup>,优选为200~800 h<sup>-1</sup>,如200 h<sup>-1</sup>、300 h<sup>-1</sup>、400 h<sup>-1</sup>、500 h<sup>-1</sup>、600 h<sup>-1</sup>、700 h<sup>-1</sup>或800 h<sup>-1</sup>。

[0032] 根据本发明的实施方案,步骤(2)中,所述加热的温度可以为80~300℃,优选为100~200℃,如150℃。例如,所述热空气的温度为80~300℃,优选为100~200℃,如150℃。

[0033] 根据本发明的实施方案,步骤(3)中,所述催化氧化反应可以在第二固定床中进行。

[0034] 根据本发明的实施方案,步骤(3)中,第二固定床的温度可以根据催化氧化反应,尤其是催化剂的需要设置。作为实例,所述温度可以为80~300℃,优选为100~250℃,如100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃、180℃、190℃、200℃、210℃、220℃、230℃、240℃或250℃。

[0035] 根据本发明的实施方案,步骤(3)中,所述步骤(2)中脱附后的气体可以流体形式与催化剂接触,进行催化氧化反应。

[0036] 当所述脱附后的气体以流体形式与第二固定床中催化剂接触时,所述脱附后的气体的空速可以为200~2000 h<sup>-1</sup>,优选为500~1000 h<sup>-1</sup>,例如500 h<sup>-1</sup>、600 h<sup>-1</sup>、700 h<sup>-1</sup>、800 h<sup>-1</sup>、900 h<sup>-1</sup>或1000 h<sup>-1</sup>。

[0037] 根据本发明的实施方案,步骤(3)中,所述的催化剂为具有下式(I)所示的组成:



其中,x选自0.1~3的数;

y为选自0.1~5的数;

z为选自0.05~2的数。

[0038] 根据本发明的实施方案,所述式(I)表示TiO<sub>2</sub>负载的MnNi<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>Ce<sub>z</sub>。

[0039] 根据本发明的实施方案,x优选为选自0.2~2.5的数,其实例可以选自0.2、0.3、0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4或2.5。

[0040] 根据本发明的实施方案,y优选为选自0.2~4.5的数,其实例可以选自0.2、0.3、0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、4.1、4.2、4.3、4.4或4.5。

[0041] 根据本发明的实施方案,z优选为选自0.1~1.5的数,其实例可以选自0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.2、0.3、0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4或1.5。

[0042] 作为实例,所述式(I)所示的催化剂选自如下中的一种:MnNi<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>/TiO<sub>2</sub>、MnNi<sub>2</sub>Zr<sub>4</sub>Ce/TiO<sub>2</sub>、MnNiZr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>/TiO<sub>2</sub>、MnNi<sub>2</sub>ZrCe<sub>0.5</sub>/TiO<sub>2</sub>、MnNi<sub>0.5</sub>ZrCe<sub>0.25</sub>/TiO<sub>2</sub>、MnNi<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.1</sub>/TiO<sub>2</sub>。

[0043] 根据本发明的实施方案,步骤(3)中,以Mn的含量计,所述的催化剂中Mn的负载量为1wt%~20wt%,优选为2wt%~10wt%,其实例可以为1wt%、2wt%、3wt%、3.3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%或10wt%。

[0044] 根据本发明的实施方案,步骤(3)中,经催化氧化后,一氧化氮的氧化率为70%以上,例如75~99%,例如70%、75%、80%、85%、90%、95%、99%或更高。

[0045] 根据本发明的实施方案,步骤(4)中,所述第二吸附剂为液体吸附剂(或称为“第二吸收剂”)选自水或碱性水溶液。

[0046] 根据本发明的实施方案,所述碱性水溶液可以为碱的水溶液。所述的碱可以选自金属氢氧化合物,如碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物中的一种、两种或更多种,例如氢

氧化钠、氢氧化钾或其混合物。

[0047] 根据本发明的实施方案,所述碱性水溶液中碱的浓度可以为0.1 mol/L以上,优选为0.5~20 mol/L,例如0.5 mol/L、1.0 mol/L、1.5 mol/L、2.0 mol/L、2.5 mol/L、3.0 mol/L、3.5 mol/L、4.0 mol/L、4.5 mol/L、5.0 mol/L、5.5 mol/L、6.0 mol/L、6.5 mol/L、7.0 mol/L、7.5 mol/L、8.0 mol/L、8.5 mol/L、9.0 mol/L、9.5 mol/L、10.0 mol/L、10.5 mol/L、11.0 mol/L、11.5 mol/L、12.0 mol/L、12.5 mol/L、13.0 mol/L、13.5 mol/L、14.0 mol/L、14.5 mol/L、15.0 mol/L、15.5 mol/L、16.0 mol/L、16.5 mol/L、17.0 mol/L、17.5 mol/L、18.0 mol/L、18.5 mol/L、19.0 mol/L、19.5 mol/L或20.0 mol/L。

[0048] 根据本发明的实施方案,步骤(4)中,所述的接触可以在第一吸收塔中进行。

[0049] 根据本发明的实施方案,步骤(4)中,所述第二尾气与所述第二吸附剂的气液比可以为30~1200 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,优选为60~800 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,例如60 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、100 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、120 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、150 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、200 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、250 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、300 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、350 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、400 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、450 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、500 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、550 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、600 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、650 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、700 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、750 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>或800 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>。

[0050] 根据本发明的实施方案,步骤(5)中,所述臭氧与所述第三尾气中一氧化氮的摩尔比为1~100:1,优选为2~20:1。

[0051] 根据本发明的实施方案,步骤(5)中,所述臭氧与所述第三尾气中的至少一部分一氧化氮反应,得到二氧化氮。

[0052] 根据本发明的实施方案,步骤(5)中,所述臭氧与所述第三尾气在气体混合罐内接触。

[0053] 根据本发明的实施方案,步骤(6)中,所述第三吸附剂为液体吸附剂(或称为“第三吸收剂”)选自水或碱性水溶液。

[0054] 根据本发明的实施方案,所述碱性水溶液可以为碱的水溶液。所述的碱可以选自金属氢氧化物,如碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物中的一种、两种或更多种,例如氢氧化钠、氢氧化钾或其混合物。

[0055] 根据本发明的实施方案,所述碱性水溶液中碱的浓度可以为0.1 mol/L以上,优选为0.5~20 mol/L,例如0.5 mol/L、1.0 mol/L、1.5 mol/L、2.0 mol/L、2.5 mol/L、3.0 mol/L、3.5 mol/L、4.0 mol/L、4.5 mol/L、5.0 mol/L、5.5 mol/L、6.0 mol/L、6.5 mol/L、7.0 mol/L、7.5 mol/L、8.0 mol/L、8.5 mol/L、9.0 mol/L、9.5 mol/L、10.0 mol/L、10.5 mol/L、11.0 mol/L、11.5 mol/L、12.0 mol/L、12.5 mol/L、13.0 mol/L、13.5 mol/L、14.0 mol/L、14.5 mol/L、15.0 mol/L、15.5 mol/L、16.0 mol/L、16.5 mol/L、17.0 mol/L、17.5 mol/L、18.0 mol/L、18.5 mol/L、19.0 mol/L、19.5 mol/L或20.0 mol/L。

[0056] 根据本发明的实施方案,条件是,所述第二吸附剂和第三吸附剂中的至少一种选自碱的水溶液。

[0057] 根据本发明的实施方案,步骤(6)中,所述第五尾气中氮氧化物的含量为1-20ppm(ppm为体积含量),例如为1ppm、2ppm、4ppm、5.7ppm、6ppm、6.8ppm、7.7ppm、8ppm、8.1ppm、10ppm、10.1ppm、12ppm、14ppm、16ppm、18ppm、18.2ppm、18.8ppm或20ppm。

[0058] 根据本发明的实施方案,步骤(6)中,所述第四尾气与所述第三吸附剂的接触可以在第二吸收塔中进行。

[0059] 根据本发明的实施方案,步骤(6)中,所述第四尾气与所述第三吸附剂的气液比为

30~1200 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, 优选为60~800 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, 例如60 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、100 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、120 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、150 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、200 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、250 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、300 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、350 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、400 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、450 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、500 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、550 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、600 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、650 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、700 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、750 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>或800 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>。

[0060] 根据本发明的实施方案, 所述方法还包括任选存在的步骤(7): 将步骤(6)中第四尾气与第三吸附剂接触后产生的第五尾气中残留的臭氧分解。

[0061] 根据本发明的实施方案, 所述臭氧分解可通过现有技术已知的方法进行, 例如活性炭法、热分解法、电磁波辐射分解法、药液吸收法和催化分解法中的一种、两种或更多种。作为实例, 可以将所述第五尾气与活性炭接触, 优选与活性炭床层接触, 从而将臭氧分解。

[0062] 根据本发明的实施方案, 步骤(7)中分解臭氧后产生第六尾气。所述第六尾气可以排向大气。优选地, 所述第六尾气通过检测合格后排向大气。

[0063] 作为本发明示例性的实施方案, 本发明提供一种氮氧化物废气的处理方法, 其特征在于, 所述方法包括: (1) 将包含一氧化氮的气体与第一吸附剂接触, 以使所述第一吸附剂至少吸附有一氧化氮;

所述第一吸附剂选自下列分子筛或改性分子筛: Agβ、Ceβ、TS-1、CeY、AgY、CuY或HZSM-5;

(2) 加热步骤(1)中得到的吸附有一氧化氮的第一吸附剂, 得到脱附后的第一尾气;

(3) 将步骤(2)中脱附后的第一尾气在催化剂的作用下进行催化氧化反应;

所述的催化剂具有下式(I)所示的结构:



其中, x选自0.1~3的数; y为选自0.1~5的数; z为选自0.05~2的数;

以Mn的含量计, 所述的催化剂中Mn的负载量为1wt%~20wt%;

(4) 将步骤(3)中催化氧化反应产生的第二尾气与第二吸附剂接触, 产生第三尾气;

所述第二吸附剂选自碱金属氢氧化物的水溶液或水;

(5) 将步骤(4)中产生的第三尾气与臭氧接触, 产生第四尾气;

(6) 将步骤(5)中产生的第四尾气与第三吸附剂接触, 产生第五尾气;

所述第三吸附剂选自碱金属氢氧化物的水溶液或水;

条件是所述第二吸附剂和第三吸附剂中的至少一种选自碱金属氢氧化物的水溶液;

以及,

任选存在的步骤(7): 将步骤(6)中第四尾气与第三吸附剂接触后产生的第五尾气中残留的臭氧分解;

其中, 步骤(7)中分解臭氧后产生第六尾气, 所述第六尾气排向大气。

[0064] 作为本发明示例性的实施方案, 所述含氮氧化物废气的处理方法可以包括如下步骤:

a. 将氮氧化物通入含有第一吸附剂的第一固定床中, 待吸附饱和后, 采用热空气加热将吸附的氮氧化物脱附, 然后将脱附后的第一尾气通入第二固定床中;

b. 将第二固定床中产生的尾气经过冷却器冷却后, 通入第一吸收塔中用第二吸

附剂吸收,并向第一吸收塔的第三尾气中通入臭氧,然后将产生的第四尾气通入第二吸收塔中用第三吸附剂吸收;

c. 将第二吸收塔的尾气通入活性炭床层,将其中的臭氧分解后排空。

[0065] 本发明还提供如式(I)所示的催化剂,其中x、y和z独立地具有上文所述的定义。

[0066] 本发明还提供式(I)所示催化剂的制备方法,包括如下步骤:

按照 $MnNi_xZr_yCe_z/TiO_2$ 中各化学计量比,将硝酸锰、硝酸镍、硝酸钴、硝酸铈溶于去离子水中,然后加入 $TiO_2$ ,经烘干和焙烧后得到所述催化剂 $MnNi_xZr_yCe_z/TiO_2$ 。根据本发明的实施方案,所述烘干的温度为80~140℃,优选为110-120℃;烘干的时间为8~20h,优选为10~15h。

[0067] 根据本发明的实施方案,所述焙烧的温度为400~600℃,例如为400℃、450℃、500℃、550℃或600℃。

[0068] 根据本发明的实施方案,所述焙烧的时间为1~10 h,优选为3~6 h,例如1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h或10h。

[0069] 优选地,去离子水逐滴加入。

[0070] 作为本发明示例性地实施方案,所述 $MnNi_xZr_yCe_z/TiO_2$ 的制备方法如下:按照1:x:y:z的摩尔比分别称取硝酸锰、硝酸镍、硝酸钴、硝酸铈于烧杯中,然后逐滴加入去离子水直至上述硝酸盐完全溶解;然后加入 $TiO_2$ 载体,使得Mn的负载量为1%~20%,制备得到催化剂前驱体;再将催化剂前驱体在120℃烘12 h,然后在400~600℃焙烧4 h,制备得到所述 $MnNi_xZr_yCe_z/TiO_2$ 。

[0071] 本发明还提供所述催化剂的用途,其用于催化一氧化氮氧化为二氧化氮的反应。

[0072] 本发明还提供所述催化剂的用途,其用于处理含氮氧化物的废气。其中,所述氮氧化物具有上文所述的定义。

[0073] 根据本发明,术语“废气”包括但不限于化石燃料燃烧、化肥、制药、有机合成、金属冶炼、电子等行业生产所产生的废气。

[0074] 本发明的有益效果:

1、本发明的技术方案采用第一吸附剂将低浓度的氮氧化物浓缩,接着采用热空气将吸附的氮氧化物脱附,然后采用高活性的催化剂将氮氧化物催化氧化后进行吸收处理,将绝大部分氮氧化物脱除,对于剩下的氮氧化物,再对其进行臭氧氧化和吸收处理。本发明采用吸附剂将低浓度的氮氧化物浓缩,浓缩后的废气气量较初始废气气量大大降低,提高了氧化效率和吸收效率,氮氧化物可深度脱除,同时减少了设备成本和操作成本。

[0075] 2、本发明的技术方案采用的离子交换改性分子筛对一氧化氮吸附容量高,最高透过时间达到155 min,最高穿透吸附量达到 16.1 mg/g。

[0076] 3、本发明的技术方案采用催化剂 $MnNi_xZr_yCe_z/TiO_2$ ,在 $MnO_2$ 中掺杂 $ZrO_2$ ,提高了催化剂对NO的吸附;掺杂 $CeO_2$ 提高了催化剂对氧气的吸附;掺杂NiO后,其与 $MnO_2$ 产生了较强的相互作用,使得 $MnO_2$ 的催化活性提高。并使 $MnNi_xZr_yCe_z/TiO_2$ 催化剂活性非常高,在150℃下一氧化氮转化率最高可达96.6%,节省了90%以上臭氧的消耗量,经济效益显著。

[0077] 4、本发明的技术方案氮氧化物脱除率高,最高可达到99.9%。

## 附图说明

[0078] 图1是本发明的工艺流程图。

[0079] 图2为实施例6中 $\text{MnNi}_{0.5}\text{ZrCe}_{0.25}/\text{TiO}_2$ 和实施例5中 $\text{MnNi}_2\text{ZrCe}_{0.5}/\text{TiO}_2$ 的XRD图。

## 具体实施方式

[0080] 下文将结合具体实施例对本发明的技术方案做更进一步的详细说明。应当理解,下列实施例仅为示例性地说明和解释本发明,而不应被解释为对本发明保护范围的限制。凡基于本发明上述内容所实现的技术均涵盖在本发明旨在保护的范围内。

[0081] 除非另有说明,以下实施例中使用的原料和试剂均为市售商品,或者可以通过已知方法制备。

[0082] 除非另有说明,以下实施例中,采用Thermo Scientific公司生产的Model 42i-HL型 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ 分析仪,在线分析检测通过固定床1未被吸附气体以及第一尾气、第二尾气、第三尾气和第五尾气中 $\text{NO}_x$ 的浓度。

[0083] 实施例1

图1是本发明的工艺流程图,将含量为500 ppm的一氧化氮气体(平衡气为氮气)通入装有 $\text{Ag}\beta$ 吸附剂的固定床1(第一固定床),空速为 $5000 \text{ h}^{-1}$ ,吸附155 min后,出口气体一氧化氮浓度达到30 ppm(吸附剂对一氧化氮吸附量为 $16.1 \text{ mg/g}$ ),停止通入一氧化氮气体,然后通入温度为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 的热空气将吸附的一氧化氮脱附,热空气空速为 $400 \text{ h}^{-1}$ 。将脱附的气体通入装有 $\text{MnNi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}/\text{TiO}_2$ 催化剂(Mn负载量为5%)的固定床2(第二固定床),固定床2温度为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,气体空速为 $800 \text{ h}^{-1}$ 。固定床2出口氮氧化物总浓度为5520 ppm,其中一氧化氮浓度为488 ppm,二氧化氮浓度为5032 ppm,一氧化氮氧化率为91.2%;吸收塔1(第一吸收塔)采用的吸收剂为 $10 \text{ mol/L NaOH}$ 溶液,气液比为 $60 \text{ m}^3/\text{m}^3$ ,吸收后的尾气中氮氧化物总浓度为230 ppm,其中一氧化氮浓度为168 ppm,二氧化氮浓度为62 ppm,氮氧化物吸收率为95.8%;然后向尾气中通入臭氧,所述臭氧与尾气在气体混合罐中接触,臭氧与其中剩余的一氧化氮摩尔比为4,然后将尾气通入吸收塔2(第二吸收塔)进行吸收,吸收塔2采用的吸收剂为清水,气液比为 $700 \text{ m}^3/\text{m}^3$ ,吸收后的尾气中氮氧化物总浓度为8.1 ppm,其中一氧化氮浓度为0.8 ppm,二氧化氮浓度为7.3 ppm,最终氮氧化物脱除率为99.9%。最后将第二吸收塔的尾气通入活性炭床层(即图1中活性炭),将其中的臭氧分解后排空。

[0084]  $\text{MnNi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}/\text{TiO}_2$ 催化剂的制备方法如下:

按照1:0.5:0.5:0.5的摩尔比分别称取硝酸锰、硝酸镍、硝酸钴、硝酸铈于烧杯中,然后逐滴加入去离子水直至上述硝酸盐完全溶解;然后加入 $\text{TiO}_2$ 载体,使得Mn的负载量为5wt%,制备得到催化剂前驱体;再将催化剂前驱体在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘12 h,然后在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧4 h,制备得到所述 $\text{MnNi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}/\text{TiO}_2$ 催化剂。

[0085] 实施例2

将含量为500 ppm的一氧化氮气体(平衡气为氮气)通入装有 $\text{Ag}\beta$ 吸附剂的固定床1,空速为 $5000 \text{ h}^{-1}$ ,吸附155 min后,出口气体一氧化氮浓度达到30 ppm(吸附剂对一氧化氮吸附量为 $16.1 \text{ mg/g}$ ),停止通入一氧化氮气体,然后通入温度为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 的热空气将吸附的一氧化氮脱附,热空气空速为 $400 \text{ h}^{-1}$ 。将脱附的气体通入装有 $\text{MnNi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}/\text{TiO}_2$ 催化剂(Mn负载量为5wt%, $\text{MnNi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}/\text{TiO}_2$ 催化剂的制备方法同实施例1)的固定床2,固定床

2温度为150 °C,气体空速为800 h<sup>-1</sup>,固定床2出口氮氧化物总浓度为5520 ppm,其中一氧化氮浓度为1260 ppm,二氧化氮浓度为4260 ppm,一氧化氮氧化率为77.2%;吸收塔1 采用的吸收剂为0.5 mol/L NaOH溶液,气液比为60 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,吸收后的尾气中氮氧化物总浓度为927 ppm,其中一氧化氮浓度为823 ppm,二氧化氮浓度为104 ppm,氮氧化物吸收率为83.2%;然后向尾气中通入臭氧,所述臭氧与尾气在气体混合罐中接触,臭氧与其中剩余的一氧化氮摩尔比为2,然后将尾气通入吸收塔2进行吸收,吸收塔2采用的吸收剂为清水,气液比为300 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,吸收后的尾气中氮氧化物总浓度为18.8 ppm,其中一氧化氮浓度为1.2 ppm,二氧化氮浓度为17.6 ppm,最终氮氧化物脱除率为99.9%。最后将第二吸收塔的尾气通入活性炭床层(即图1中活性炭),将其中的臭氧分解后排空。

#### [0086] 实施例3

将含量为500 ppm的一氧化氮气体(平衡气为氮气)通入装有Ce $\beta$ 吸附剂的固定床1,空速为5000 h<sup>-1</sup>,吸附135 min后,出口气体一氧化氮浓度达到30 ppm(吸附剂对一氧化氮的吸附量为13.5 mg/g),停止通入一氧化氮气体,然后通入温度为150 °C的热空气将吸附的一氧化氮脱附,热空气空速为400 h<sup>-1</sup>。将脱附的气体通入装有MnNi<sub>2</sub>Zr<sub>4</sub>Ce/TiO<sub>2</sub>催化剂(Mn负载量为5wt%)的固定床2。固定床2温度为150 °C,气体空速为800 h<sup>-1</sup>,固定床2出口氮氧化物总浓度为4310 ppm,其中一氧化氮浓度为970 ppm,二氧化氮浓度为3340 ppm,一氧化氮氧化率为77.5%;吸收塔1 采用的吸收剂为18 mol/L NaOH溶液,气液比为600 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,吸收后的尾气中氮氧化物总浓度为556 ppm,其中一氧化氮浓度为478 ppm,二氧化氮浓度为78 ppm,氮氧化物吸收率为87.1%;然后向尾气中通入臭氧,所述臭氧与尾气在气体混合罐中接触,臭氧与其中剩余的一氧化氮摩尔比为3,然后将尾气通入吸收塔2进行吸收,吸收塔2采用的吸收剂为18 mol/L NaOH溶液,气液比为120 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,吸收后的尾气中氮氧化物总浓度为10.1 ppm,其中一氧化氮浓度为0.7 ppm,二氧化氮浓度为9.4 ppm,最终氮氧化物脱除率为99.8%。最后将第二吸收塔的尾气通入活性炭床层(即图1中活性炭),将其中的臭氧分解后排空。

[0087] MnNi<sub>2</sub>Zr<sub>4</sub>Ce/TiO<sub>2</sub>催化剂的制备方法如下:按照1:2:4:1的摩尔比分别称取硝酸锰、硝酸镍、硝酸钴、硝酸铈于烧杯中,其他步骤与实施例1相同。

#### [0088] 实施例4

将含量为200 ppm的一氧化氮气体(平衡气为氮气)通入装有TS-1吸附剂的固定床1,空速为5000 h<sup>-1</sup>,吸附102 min后,出口气体一氧化氮浓度达到30 ppm(吸附剂对一氧化氮的吸附量为4.3 mg/g),停止通入一氧化氮气体,然后通入温度为150 °C的热空气将吸附的一氧化氮脱附,热空气空速为400 h<sup>-1</sup>。将脱附的气体通入装有MnNiZr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂的固定床2,固定床2温度为150 °C,气体空速为800 h<sup>-1</sup>,固定床2出口氮氧化物总浓度为2100 ppm,其中一氧化氮浓度为380 ppm,二氧化氮浓度为1720 ppm,一氧化氮氧化率为81.9%;吸收塔1 采用的吸收剂为清水,气液比为200 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,吸收后的尾气中氮氧化物总浓度为332 ppm,其中一氧化氮浓度为246 ppm,二氧化氮浓度为86 ppm,氮氧化物吸收率为84.2%;然后向尾气中通入臭氧,所述臭氧与尾气在气体混合罐中接触,臭氧与其中剩余的一氧化氮摩尔比为6,然后将尾气通入吸收塔2进行吸收,吸收塔2采用的吸收剂为6 mol/L NaOH溶液,气液比为120 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,吸收后的尾气中氮氧化物总浓度为6.8 ppm,其中一氧化氮浓度为0.3 ppm,二氧化氮浓度为6.6 ppm,最终氮氧化物脱除率为99.7%。最后将第二吸收塔的尾气通

入活性炭床层(即图1中活性炭),将其中的臭氧分解后排空。

[0089]  $\text{MnNiZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}/\text{TiO}_2$  催化剂的制备方法如下:按照1:1:0.5:0.5的摩尔比分别称取硝酸锰、硝酸镍、硝酸钴、硝酸铈于烧杯中,然后逐滴加入去离子水直至上述硝酸盐完全溶解;然后加入 $\text{TiO}_2$ 载体,使得Mn的负载量为10 wt %,制备得到催化剂前驱体;再将催化剂前驱体在120 °C烘12 h,然后在400 °C焙烧4 h,制备得到所述 $\text{MnNiZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}/\text{TiO}_2$ 催化剂。

#### [0090] 实施例5

将含量为200 ppm的一氧化氮气体(平衡气为氮气)通入装有CeY吸附剂的固定床1,空速为5000  $\text{h}^{-1}$ ,吸附92min后,出口气体一氧化氮浓度达到30 ppm(吸附剂对一氧化氮的吸附量为3.8 mg/g),停止通入一氧化氮气体,然后通入温度为150 °C的热空气将吸附的一氧化氮脱附,热空气空速为400  $\text{h}^{-1}$ 。将脱附的气体通入装有 $\text{MnNi}_2\text{ZrCe}_{0.5}/\text{TiO}_2$ 催化剂(Mn负载量为5wt%)的固定床2,固定床2温度为150 °C,气体空速为800  $\text{h}^{-1}$ ,固定床2出口氮氧化物总浓度为1155 ppm,其中一氧化氮浓度为80 ppm,二氧化氮浓度为1075 ppm,一氧化氮氧化率为93.1%;吸收塔1采用的吸收剂为4 mol/L NaOH溶液,气液比为600  $\text{m}^3/\text{m}^3$ ,吸收后的尾气中氮氧化物总浓度为88 ppm,其中一氧化氮浓度为78 ppm,二氧化氮浓度为10 ppm,氮氧化物吸收率为92.4%;然后向尾气中通入臭氧,所述臭氧与尾气在气体混合罐中接触,臭氧与其中剩余的一氧化氮摩尔比为4,然后将尾气通入吸收塔2进行吸收,吸收塔2采用的吸收剂为0.5 mol/L NaOH溶液,气液比为60  $\text{m}^3/\text{m}^3$ ,吸收后的尾气中氮氧化物总浓度为7.7 ppm,其中一氧化氮浓度为0.5 ppm,二氧化氮浓度为7.3 ppm,最终氮氧化物脱除率为99.3%。最后将第二吸收塔的尾气通入活性炭床层(即图1中活性炭),将其中的臭氧分解后排空。

[0091]  $\text{MnNi}_2\text{ZrCe}_{0.5}/\text{TiO}_2$  催化剂的制备方法如下:按照1:2:1:0.5的摩尔比分别称取硝酸锰、硝酸镍、硝酸钴、硝酸铈于烧杯中,然后逐滴加入去离子水直至上述硝酸盐完全溶解;然后加入 $\text{TiO}_2$ 载体,使得Mn的负载量为5 wt %,制备得到催化剂前驱体;再将催化剂前驱体在110 °C烘12 h,然后在400 °C焙烧4 h,制备得到所述 $\text{MnNi}_2\text{ZrCe}_{0.5}/\text{TiO}_2$ 催化剂。

#### [0092] 实施例6

将含量为86 ppm的一氧化氮气体(平衡气为氮气)通入装有AgY吸附剂的固定床1,空速为5000  $\text{h}^{-1}$ ,吸附106min后,出口气体一氧化氮浓度达到30 ppm(吸附剂对一氧化氮的吸附量为1.9 mg/g),停止通入一氧化氮气体,然后通入温度为150 °C的热空气将吸附的一氧化氮脱附,热空气空速为400  $\text{h}^{-1}$ 。将脱附的气体通入装有 $\text{MnNi}_{0.5}\text{ZrCe}_{0.25}/\text{TiO}_2$ 催化剂(Mn负载量为5wt%)的固定床2,固定床2温度为150 °C,气体空速为800  $\text{h}^{-1}$ ,固定床2出口氮氧化物总浓度为403 ppm,其中一氧化氮浓度为389 ppm,二氧化氮浓度为14 ppm,一氧化氮氧化率为96.6%;吸收塔1采用的吸收剂为清水,气液比为200  $\text{m}^3/\text{m}^3$ ,吸收后的尾气中氮氧化物总浓度为18.2 ppm,其中一氧化氮浓度为13 ppm,二氧化氮浓度为5.2 ppm,氮氧化物吸收率为95.5%;然后向尾气中通入臭氧,所述臭氧与尾气在气体混合罐中接触,臭氧与其中剩余的一氧化氮摩尔比为5,然后将尾气通入吸收塔2进行吸收,吸收塔2采用的吸收剂为4 mol/L NaOH溶液,气液比为150  $\text{m}^3/\text{m}^3$ ,吸收后的尾气中氮氧化物总浓度为6.6 ppm,其中一氧化氮浓度为0.4 ppm,二氧化氮浓度为6.2 ppm,最终氮氧化物脱除率为98.4%。最后将第二吸收塔的尾气通入活性炭床层(即图1中活性炭),将其中的臭氧分解后排空。

[0093]  $\text{MnNi}_{0.5}\text{ZrCe}_{0.25}/\text{TiO}_2$  催化剂的制备方法如下:按照1:0.5:1:0.25的摩尔比分别称取硝酸锰、硝酸镍、硝酸钴、硝酸铈于烧杯中,其他步骤同实施例5。

**[0094] 实施例7**

将含量为86 ppm的一氧化氮气体(平衡气为氮气)通入装有CuY吸附剂的固定床1,空速为5000 h<sup>-1</sup>,吸附78 min后,出口气体一氧化氮浓度达到30 ppm(吸附剂对一氧化氮的吸附量为1.4 mg/g),停止通入一氧化氮气体,然后通入温度为100 °C的热空气将吸附的一氧化氮脱附,热空气空速为400 h<sup>-1</sup>。将脱附的气体通入装有MnNi<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.1</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂(Mn负载量为3.3wt%)的固定床2,固定床2温度为150 °C,气体空速为800 h<sup>-1</sup>,固定床2出口氮氧化物总浓度为246 ppm,其中一氧化氮浓度为18 ppm,二氧化氮浓度为228 ppm,一氧化氮氧化率为92.7%;吸收塔1采用的吸收剂为4 mol/L NaOH溶液,气液比为300 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,吸收后的尾气中氮氧化物总浓度为21.3 ppm,其中一氧化氮浓度为17 ppm,二氧化氮浓度为4.3 ppm,氮氧化物吸收率为91.3%;然后向尾气中通入臭氧,所述臭氧与尾气在气体混合罐中接触,臭氧与其中剩余的一氧化氮摩尔比为16,然后将尾气通入吸收塔2进行吸收,吸收塔2采用的吸收剂为10 mol/L NaOH溶液,气液比为300 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,吸收后的尾气中氮氧化物总浓度为5.7 ppm,其中一氧化氮浓度为0.5 ppm,二氧化氮浓度为5.2 ppm,最终氮氧化物脱除率为97.7%。最后将第二吸收塔的尾气通入活性炭床层(即图1中活性炭),将其中的臭氧分解后排空。

**[0095]** MnNi<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.1</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂的制备方法如下:按照1:0.5:0.5:0.1的摩尔比分别称取硝酸锰、硝酸镍、硝酸锆、硝酸铈于烧杯中,然后逐滴加入去离子水直至上述硝酸盐完全溶解;然后加入TiO<sub>2</sub>载体,使得Mn的负载量为3.3 wt %,制备得到催化剂前驱体;再将催化剂前驱体在120 °C烘12 h,然后在500 °C焙烧4 h,制备得到所述MnNi<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.1</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂。

**[0096] 实施例8**

将含量为500 ppm的一氧化氮气体(平衡气为氮气)通入装有HZSM-5吸附剂的固定床1,空速为5000 h<sup>-1</sup>,吸附68 min后,出口气体一氧化氮浓度达到30 ppm(吸附剂对一氧化氮的吸附量为7.1 mg/g),停止通入一氧化氮气体,然后通入温度为150 °C的热空气将吸附的一氧化氮脱附,热空气空速为400 h<sup>-1</sup>。将脱附的气体通入装有MnNi<sub>2</sub>Zr<sub>4</sub>Ce/TiO<sub>2</sub>催化剂(Mn负载量为5wt%,MnNi<sub>2</sub>Zr<sub>4</sub>Ce/TiO<sub>2</sub>催化剂的制备与实施例3相同)的固定床2,固定床2温度为150 °C,气体空速为800 h<sup>-1</sup>,固定床2出口氮氧化物总浓度为2600 ppm,其中一氧化氮浓度为500 ppm,二氧化氮浓度为2100 ppm,一氧化氮氧化率为80.8%;吸收塔1 采用的吸收剂为2 mol/L NaOH溶液,气液比为300 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,吸收后的尾气中氮氧化物总浓度为409 ppm,其中一氧化氮浓度为316 ppm,二氧化氮浓度为93 ppm,氮氧化物吸收率为84.3%;然后向尾气中通入臭氧,臭氧与其中剩余的一氧化氮摩尔比为2,然后将尾气通入吸收塔2进行吸收,吸收塔2采用的吸收剂为12 mol/L NaOH溶液,气液比为100 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,吸收后的尾气中氮氧化物总浓度为8.9 ppm,其中一氧化氮浓度为0.4 ppm,二氧化氮浓度为8.6 ppm,最终氮氧化物脱除率为99.7%。

**[0097] 实施例9**

将含量为86 ppm的一氧化氮气体(平衡气为氮气)通入装有CuY吸附剂的固定床1,空速为5000 h<sup>-1</sup>,吸附78 min后,出口气体一氧化氮浓度达到30 ppm(吸附剂对一氧化氮的吸附量为1.4 mg/g),停止通入一氧化氮气体,然后通入温度为100 °C的热空气将吸附的一氧化氮脱附,热空气空速为400 h<sup>-1</sup>。将脱附的气体通入未装有催化剂的固定床2,固定床2温

度为150 °C,气体空速为800 h<sup>-1</sup>,固定床2出口氮氧化物总浓度为246 ppm,其中一氧化氮浓度为230 ppm,二氧化氮浓度为16 ppm,一氧化氮氧化率为6.5%;吸收塔1 采用的吸收剂为清水,气液比为600 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,吸收后的尾气中氮氧化物总浓度为207.4 ppm,其中一氧化氮浓度为203 ppm,二氧化氮浓度为3.4 ppm,氮氧化物吸收率为15.9%;然后向尾气中通入臭氧,臭氧与其中剩余的一氧化氮摩尔比为8,然后将尾气通入吸收塔2进行吸收,吸收塔2采用的吸收剂为清水,气液比为600 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,吸收后的尾气中氮氧化物总浓度为8.0 ppm,其中一氧化氮浓度为0.5 ppm,二氧化氮浓度为7.5 ppm,最终氮氧化物脱除率为96.8%。

[0098] 将实施例1与实施例8进行对比可以看出:本发明废气中一氧化氮在Ag-Y吸附剂床层上的透过时间为155 min,而H-ZSM-5的透过时间分别为68 min和4 min,因而本发明实施例1所采用的吸附剂性能(即对一氧化碳的吸附量)更好。

[0099] 通过将实施例7与实施例9进行对比可以看出:在MnNi<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.1</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂作用下,一氧化氮氧化率为92.7%,而没有催化剂作用下(实施例9),一氧化氮氧化率为6.5%,说明本发明催化剂的活性较高。

[0100] 以上,对本发明的实施方式进行了示例性的说明。但是,本发明的保护范围不拘囿于上述实施方式。凡在本发明的精神和原则之内,本领域技术人员所作出的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

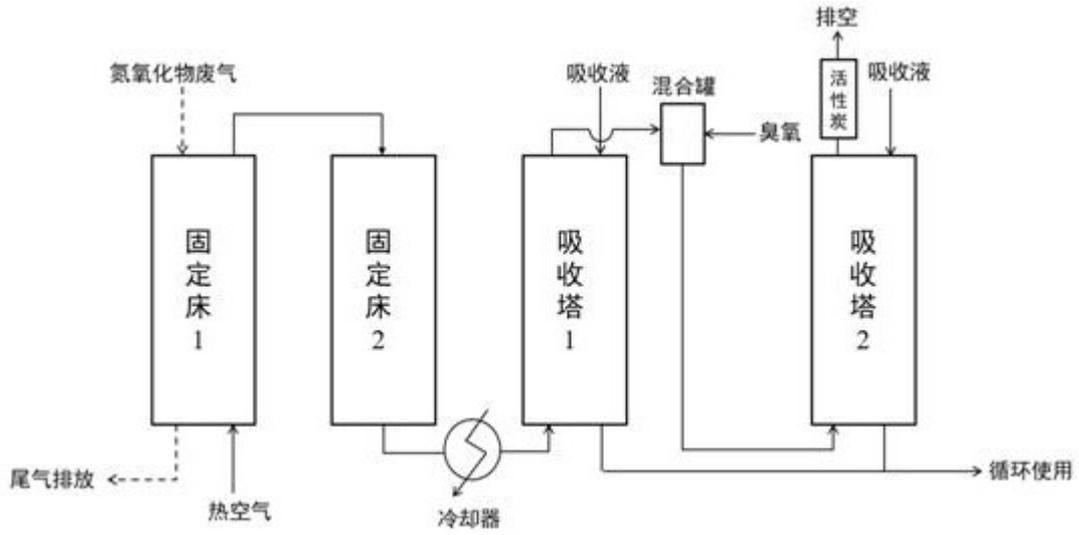


图1

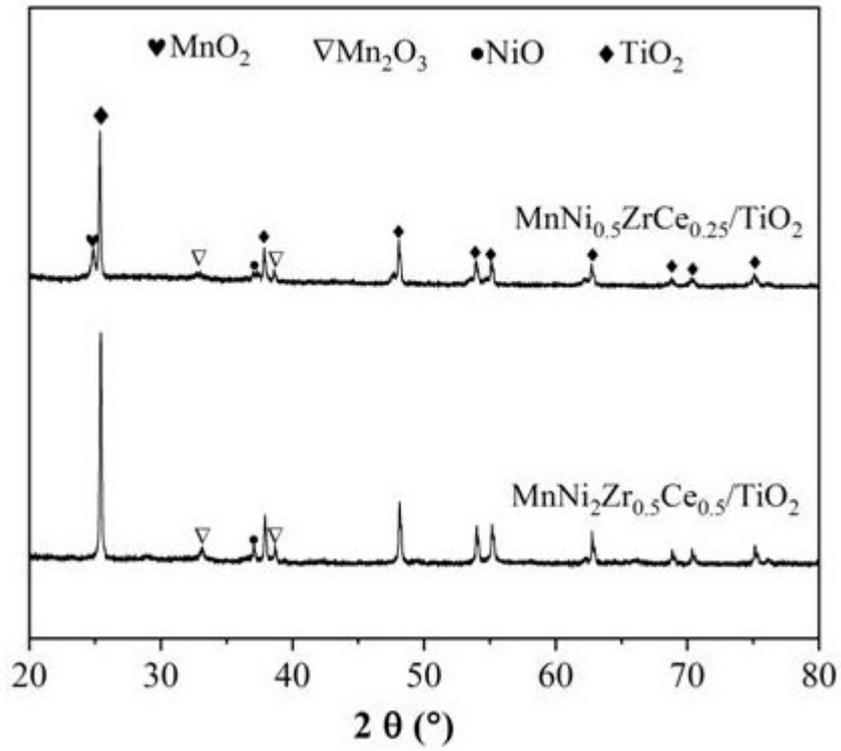


图2