



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94190206.4

[51]Int.Cl⁶

B01D 53 / 52

[43]公开日 1995年7月12日

[22]申请日 94.3.16

[30]优先权

[32]93.3.16 [33]FR[31]93 / 02996

[86]国际申请 PCT / FR94 / 00283 94.3.16

[87]国际公布 WO94 / 21358 法 94.9.29

[85]进入国家阶段日期 94.12.17

[71]申请人 埃尔夫·阿奎坦生产公司

地址 法国库伯瓦

[72]发明人 D·安格莱罗特 G·迪玛拉斯

P·玛莱斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 徐汝巽

C01B 17 / 04

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 用高选择性催化程序将气体中低浓度硫化氢直接氧化成硫的方法和实施该方法和催化剂

[57]摘要

用高选择性催化程序将气体中的低浓度 H₂S 直接氧化成硫的方法以及实现该方法的催化剂。含有低浓 H₂S 的气体有不同的来源,其中 H₂S 含量低于 15 (体积)%,特别在 0.01—5 (体积)%之间,含 H₂S 的被处理气体与适量的含氧气体(如空气或富氧气体)与催化剂接触按下述反应式将 H₂S 直接氧化成硫: $H_2S + 1/2 O_2 \rightarrow S + H_2O$ 形成的硫沉积在催化剂上,以非氧化性气体定期清洗载硫的催化剂使催化剂再生。

权 利 要 求 书

1. 用催化程序将气体中低浓度 H_2S 直接氧化成硫的方法, 该方法的类型是将含 H_2S 的气体与含游离氧其量应提供 $\text{O}_2 : \text{H}_2\text{S}$ 的摩尔比为 0.5—3 的范围, 优选 0.5—1 的范围的气体与使 H_2S 氧化成硫的催化剂接触, 接触是在低于 200°C 的温度下进行的, 其特征在于将 H_2S 氧化成硫的催化剂由活性炭和载于其上的催化相组成, 催化相选自 V、Mo、W、Ni 和 Co 的一组的一个或多个过渡金属的氧化物、盐或硫化物, 催化相的量以过渡金属的重量表示为焙烧的催化剂重的 0.1—15%。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于氧化 H_2S 成为硫的催化剂中催化相的量为焙烧的催化剂重量的 0.2—7%, 优选 0.5—5%。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于组成被处理气体的含 H_2S 的气体和含游离氧的气体的反应混合物与氧化催化剂的接触时间以标准压力和温度表示为 0.5—20 秒, 优选 1—5 秒。

4. 权利要求 1—3 的方法, 其特征在于被处理的含 H_2S 的气体和含游离氧的气体与将 H_2S 氧化成硫的催化剂的接触是在 $60—180^\circ\text{C}$, 优选 $90—120^\circ\text{C}$ 之间的温度下进行的, H_2S 经氧化后形成的硫沉积在催化剂上。

5. 权利要求 4 的方法, 其特征在于载硫氧化催化剂的再生是用

非氧化性并且最好是基本干燥的气体定期清洗，操作是在 200—500℃，优选 300—450℃ 之间的温度下进行的，以气化存留在催化剂上的硫，然后将再生的催化剂冷却至要求的温度以进行新的氧化反应，冷却是用低于 160℃ 的惰性气体进行的。

6. 权利要求 1—5 的方法，其特征在于被处理的气体含 0.01—5 体积%的 H_2S 。

7. 权利要求 1—5 的方法，其特征在于被处理的气体是含浓度为 0.10—1.0 体积%的 H_2S 的气体流。

8. 权利要求 7 的方法，其特征在于所说的含 H_2S 的气体流是在含 H_2S 和 SO_2 的气体的脱硫装置中产生的，采用在低于 180℃ 的温度下与一克劳斯催化剂接触时的 H_2S 和 SO_2 之间的形成硫的反应，在反应期间形成的硫沉积在催化剂上，在此装置中处理含 H_2S 和 SO_2 摩尔比高于 2:1 的气体使源于此装置的气体流仅含 H_2S 作为硫的化合物。

9. 具有高选择性的在低于 200℃ 的温度下将 H_2S 直接氧化成硫的催化剂，其特征在于该催化剂中活性碳和载于其上的催化相组成，催化相选自 V、Mo、W、Ni 和 Co 的一组的一个或多个过渡金属的氧化物、盐或硫化物，催化相的量以过渡金属重量表示为焙烧的催化剂重的 0.1—15%。

10. 权利要求 9 的催化剂，其特征在于所说催化剂中催化相的量为焙烧的催化剂重的 0.2—7%，优选 0.5—5%。

说 明 书

用高选择性催化程序将气体
中低浓度硫化氢直接氧化成
硫的方法和实施该方法和催化剂

本发明涉及将气体中的低浓度硫化氢用高选择性催化程序直接氧化成硫的方法。也涉及实施该方法的催化剂。

为回收各种来源的气体中低浓度 H_2S ，即浓度低于 15 (V)%、特别是 0.01—5 (V)% 之间的浓度，可以按照反应式



而利用包括将 H_2S 直接催化氧化成硫的方法。

在此类方法中，被处理的含 H_2S 的气体与适量的含游离氧的气体（例如氧、空气或富氧空气）混合，通入使与将 H_2S 氧化成硫的催化剂接触。接触的温度约在高于硫形成的露点温度（此时氧化是在气相中发生）或在低于硫形成的露点温度（此时所说的硫沉积在催化剂上，需要在一定时间间隔内用 200—500°C 间温度的非氧化性气体进行冲洗以再生载硫的催化剂）。

特别是在气相直接将 H_2S 氧化成硫，即可在温度高于约 200°C 与由氧化钛构成的催化剂（EP—A—0078690）接触，与含碱土金属

硫酸盐的氧化钛组成的催化剂 (WO—A—8302068) 接触, 与含氧化镍和优选的氧化铝的氧化钛组成的催化剂 (EP—A—0140045), 与氧化钛、氧化锆或二氧化硅型的氧化物与选自过渡金属 Fe、Cu、Zn、Cd、Cr、Mo、W、Co、Ni 和 Bi 并优选 Fe 的一个或多个化合物, 还可以与选用 Pd、Pe、Ir 和 Rh 并优选 Pa 的一个或多个贵金属化合物结合使用组成的催化剂 (FR—A—2511663) 接触, 或者用热稳定的氧化铝与一个或多个上述的过渡金属的化合物 (优选 Fe), 还可与选自 Pd、Pe、Ir 和 Rh 的一个或多个贵金属化合物结合使用 (FR—A—2540092) 组成的催化剂接触。

使形成的硫沉积在催化剂上的温度下直接将 H_2S 氧化成硫可在与催化剂接触下进行, 该催化剂例如可由一个或多个选自 Fe、Cu、Zn、Cr、Mn、W、V、Co、Ni、Ag 和 Mn 的过渡金属的盐、氧化物或硫化物与活性氧化铝、铝土矿、二氧化硅/氧化铝或沸石型的载体结合组成 (FR—A—2277877)。

本发明的主题是用催化程序将气体中低浓度 H_2S 直接氧化成硫的方法, 该方法确保 H_2S 的转化和硫的选择是随时间经久保持在一高值。这使所说的气体经燃烧排放入大气前作为含 H_2S 浓度达 1 (V)% 的气体的最后处理工段是一个特别有利的方法。

本发明的用催化程序将气体中低浓度 H_2S 直接氧化成硫的方法, 是将所说的含 H_2S 的气体与一含游离氧的气体一起通入与一催化剂接触以将 H_2S 氧化成硫, 所用的氧应能提供 $O_2 : H_2S$ 的摩尔比

为 0.5—3 的范围，优选 0.5—1.5 的范围，接触温度低于 200℃，其特征是氧化 H₂S 成硫的催化剂由活性碳载体组成，其中掺入选自 V、Mo、W、Ni 和 Co 的一个或多个过渡金属的氧化物、盐或硫化物的催化相，催化相的量（以过渡金属重量表示）为焙烧的催化剂重的 0.1—15%，优选 0.2—7%，特别是 0.5—5%。

氧化催化剂的制备可以利用各种已知方法将一个或多个金属化合物掺入形成催化剂载体的粉碎的固体中，特别是它可以用一种选自一种或多种过渡金属 V、Mo、W、Ni 和 Co 的盐的所要求的金属化合物于一种溶剂（如水）中的溶液或溶胶浸渍选择的载体（以粉、片、颗粒、挤出物或其化聚集的形式），然后干燥浸渍的载体并于 250—500℃ 的温度范围烧结干燥的产品。操作最好是在惰性气氛中进行。

掺入载体中过渡金属 V、Mo、Ni、和 Co 的化合物的总量的选择应使烧结后的氧化催化剂有 0.1—15%，优选 0.2—7%，特别是 0.5—5% 的过渡金属总含量。

用来将气体中 H₂S 氧化成为硫的含游离氧的气体一般是空气，虽然也可以采用纯氧、富氧空气或氧和除氮外的惰性气体的各种比例的混合物。

含游离氧的气体和欲处理的含 H₂S 的气体可以分别与氧化催化剂接触。但在与催化剂接触时为得到非常均匀的气体反应混合物，最好首先将含 H₂S 的欲处理的气体与含游离氧的气体混合，再将得到的混合物与氧化催化剂接触。

上已指出，含游离氧的气体的用量应提供反应混合物中有 0.5—3、特别是 0.5—1.5 范围的 $O_2 : H_2S$ 摩尔比，使其与氧化催化剂接触将 H_2S 氧化成硫。

气体反应混合物与氧化催化剂的接触时间可为 0.5—20 秒，优选 1—5 秒，在标准温度和标准压力状况下。

欲处理的含 H_2S 的气体和含游离氧的气体与催化剂进行接触的温度低于 $200^{\circ}C$ ，如此， H_2S 氧化后形成的硫便沉积在催化剂上。该温度一般在 $60—180^{\circ}C$ 之间，最好取 $90—120^{\circ}C$ 间的值。

载硫氧化催化剂的再生按固定的时间间隔，用非氧化并且最好是基本上干的气体吹洗催化剂，操作是在 $200—500^{\circ}C$ 、优选 $300—450^{\circ}C$ 的温度下进行以挥发存留在催化剂上的硫。然后再将再生的催化剂冷却至所需温度作新的氧化反应之用，冷却是用低于 $160^{\circ}C$ 的惰性气体进行的。

在排放入大气前，欲处理的含 H_2S 的气体和含游离氧的气体与氧化催化接触产生的气体一般要进行热或催化燃烧，以便将尚存的痕量的 H_2S 转变成 SO_2 。

用于再生载硫的氧化催化剂的吹洗气体可以是甲烷、氮或其混合物，或可由氧化段来的一部分气体流出物组成，并直接供燃烧，或者一部分含 H_2S 的欲处理的气体。

按本发明方法处理的低浓度含 H_2S 气体可来自各种不同的途径，特别是如 H_2S 含量低的天然气或是源于煤或重油的气化的气体，

甚至是由残气氢化得到的气体，例如脱硫装置的含硫化合物（如 SO_2 、硫醇、 COS 或 CS_2 ）的残余气体，它们可被氢或水蒸气的作用转化成 H_2S ，或者是处理含 H_2S 和 SO_2 ($\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ 的摩尔比大于 2:1) 的气体流出物（与在 H_2S 和 SO_2 间能促进形成硫的反应的克劳斯催化剂接触），并且所得到的气体已经只含 H_2S 作为硫化合物）所得到的气体。本发明的方法可应用于含 H_2S 的浓度在 0.01—5%（体积）范围的气体，并特别适于处理含 0.01—0.1%（体积）的气体流。这种气体流可以在特别是含 H_2S 和 SO_2 的气体的脱硫装置中产生，这种装置采用在低于 180°C 的温度下与克劳斯催化剂接触在 H_2S 和 SO_2 之间进行形成硫的反应，在反应中形成的硫沉积在催化剂上。摩尔比大于 2:1 的含 H_2S 和 SO_2 的气体在该装置中处理，源于这些装置的气体流就只含有 H_2S 作为硫化合物了。

本发明的催化氧化反应可在单一的催化氧化反应区中进行，它有交替的氧化阶段和再生/冷却阶段，这一实施办法是当欲处理的气体含有少量的 H_2S 和其后的催化剂的再生不是很频繁时采取的。本发明的催化氧化最好是在多个催化氧化区中实施，使其至少有一个区能在再生/冷却阶段工作，而其他的区在催化氧化阶段工作，也可以使一个或多个区在催化氧化反应阶段工作。至少一个区在再生阶段工作以及至少一个区在冷却区工作。

用于氧化催化剂的再生气体最好是在一封闭回路中循环，从加热区开始，相继通过欲被再生的催化区和冷却区（在冷却区中所含

的大部分硫经冷凝而分离出来),再回到加热区。自然,再生气体也可以在开放的回路中运行。

用于冷却再生的氧化催化剂的气体和再生载硫的催化剂所采用的气体是相同类型的。再生气体和冷却气体的回路可以是相互独立的。但是,按本发明的一个具体实施方案,以上限定的再生气体回路也可包括一个连接于其冷却区出口的支路,旁通其加热区,连至再生区的入口,这就使所说的加热区短路并采用再生气体作为冷却气成为可能。

含 H_2S 的气体流按本发明方法进行处理时,在含 H_2S 和 SO_2 的气体的脱硫方法(采用在低于 $180^\circ C$ 的温度下 H_2S 和 SO_2 与克劳斯催化剂接触形成硫的反应,如上所述被处理气体含 H_2S 和 SO_2 的摩尔比大于 2:1)中产生的气体流,形成硫的 H_2S 和 SO_2 之间的克劳斯反应以及 H_2S 催化氧化形成硫的反应可在同一反应器中进行,称之为混合反应器。它包括两个顺序安排的催化区,即克劳斯催化反应区,含有能促进 H_2S 和 SO_2 之间的反应的催化剂,该催化剂与含 H_2S 和 SO_2 摩尔比高于 2:1 的气体一同加入,产生的气体流只含 H_2S 作为硫化合物,其浓度特别是在 0.01 和 1.0% (体积) 之间;和一个 H_2S 至硫的催化氧化区,它包含本发明的催化氧化剂,是同时与源自克劳斯催化反应区的含 H_2S 气体流和一定量的含游离氧的气体(如上述)一起加入。采用单一的混合反应器于反应阶段(克劳斯反应和 H_2S 氧化反应)和再生/冷却阶段交替工作是可能的。采用多个

混合反应器是有益的,其工作可使所说的反应器之一处于再生/冷却阶段,其他反应器处理反应阶段。或者使一个或多个反应器处于反应阶段,至少一个反应器处于再生阶段和至少一个反应器处理冷却阶段。在混合反应器中对上述特别实施的其他资料可见于对比文献FR—A—2277877。

本发明将以下面的实施例加以说明,但本发明并不限于这些实施例。

操作是在催化氧化反应器中进行的,反应器的进口和出口有本发明的催化剂固定床分开,促进 H_2S 的直接氧化成硫,所说的反应器有等温功能并且另外安排,使其在反应阶段可用时钟控制阀门的转换进行交替工作,即它有连接于气体输送管的入口,其中安装有作为加热器的间接热交换器,还有连接于气体排放管的出口;或者在再生/冷却阶段工作,即安置在一再生/冷却回路中,该回路装有保证非氧化性清洗气体循环的装置,由氮组成的清洗气体从加热器开始,经过氧化反应器直至硫冷却器,再回到该加热器,并作为第二次的同组成冷气体作为再生气体的循环通过再生反应器。

在催化反应器中的促进 H_2S 氧化成硫的反应的催化剂由活性炭和钒组成,含有2.9%(重量)的钒它的制备方法是用重量215份水、5重量份硫酸钒和8重量份NaOH制成的水溶液浸渍50重量份的活性炭(为直径约1.6mm的挤出物,BET比表面积为 $1,000m^2/g$),然后用旋转蒸发器蒸掉所得混合物的水分,并在 $100^\circ C$ 的炉中干燥得

到的产品 12 小时，再于氮气中在 300℃焙烧干燥后的产品 3 小时。

处理后的含 H₂S 气体是氮、水蒸气和 H₂S 组成的气体混合物，含 30%（体积）的水蒸气和 2,500vpm 的 H₂S，所说的气体混合物处于 100℃的温度。

将环境温度的控制量的空气加入含硫的欲处理气体，得到 O₂:H₂O 摩尔比有适合值的反应气体混合物，将该混合物预热至氧化所选定的温度 θ，旁通至作为加热器工作的间接热交换器。

氧化反应器在反应阶段工作时，将预热至温度 θ 的反应气体混合物喷入该反应器。喷射以适合的流率进行，以得到反应气体混合物与氧化催化剂之间接触的要求时间值，同时将反应阶段的反应器的整个工作期间反应器内部的温度保持在 θ 值。经气体排放管在该氧化反应器的出口处收集脱硫反应的气体流，测定其 H₂S 和 SO₂ 含量，以计算 H₂S 的转化程度和氧化作用的硫选择性。

在反应阶段工作 6 小时后，将氧化反应器切换至再生/冷却阶段。实施该阶段时，将流率为 50l/h 的由干燥氮气组成的再生气体（清洗气体）流首先注入欲再生的氧化反应器，该气流是预先在再生回路中的加热器中加热至 420℃的。将源自氧化反应器的含硫再生气进行再生，然后流至再生回路的硫冷却器，在其中被冷却至约 130℃，以便冷凝分离含于其中的大部分的硫，然后回到加热器预热至约 420℃，再于再生中使用。以过氧化反应器进行再生的再生气体的循环持续 3 小时。此后将再生后的氧化反应器用一与再生气体

相同组成和流率、温度等于 θ 的气体流旁通该反应器 3 小时冷却至温度 θ 。

氧化反应器的冷却完毕后，将反应器再置于反应阶段进行新的循环操作。每一循环包括一反应阶段和一再生/冷却阶段。

在最初的试验系列中， $O_2 : H_2S$ 摩尔比为 0.76 并预热至 $105^\circ C$ 的反应气体混合物以每小时 75 标准立升的流率输入氧化反应区，相应的与催化剂的 STP (标准温度和压力) 接触时间为 4 秒，整个氧化期间 (反应阶段) 反应器内部的温度保持在 $105^\circ C$ 。

第一个操作循环周期后 H_2S 的转化率为 100%，在第十三个循环周期后仍保持此值。第一循环周期后的硫选择性为 100%。第九个循环周期后仍有 94.2%，第十三个循环周期后为 93%。

在第二试验系列中， $O_2 : H_2S$ 摩尔比为 0.5 并预热至 $105^\circ C$ 的反应气体混合物以每小时 100 标准立升的流率输入氧化反应器，相应于与催化剂的 STP 接触时间为 3 秒。在整个反应阶段反应器内部的温度保持在 $105^\circ C$ 。

在二个循环周期后， H_2S 转化率和硫选择性均为 100%。

在第三试验系列中，将 $O_2 : H_2S$ 摩尔比为 0.5 并预热至 $105^\circ C$ 的反应气体混合物以每小时 300 标准立升的流率输入氧化反应器，相应于与催化剂的 STP 接触时间为 1 秒。在整个反应阶段中，反应器内部的温度保持在 $150^\circ C$ 。

在三个循环周期后， H_2S 转化仍为 100%；硫选择性为 95%，在

第一循环周期为 100%

H₂S 转化率决定于以下比率：

$$\frac{(H_2S)_i - (H_2S)_o}{(H_2S)_i}$$

硫的选择性决定于以下比率：

$$1 - \frac{(SO_2)_o}{(H_2S)_i - (H_2S)_o}$$

上二式以%表示，式中 (H₂S)_i 代表欲处理气体中 H₂S 的摩尔量；(H₂S)_o 代表被处理气体中 H₂S 的摩尔量和源于再生的气体中 H₂S 的摩尔量的和；(SO₂)_o 代表被处理气体中 SO₂ 的摩尔量和源于再生的气体中 SO₂ 的摩尔量的和。

实施例 2

按实施例 1 所限定的类似条件处理相同的含 H₂S 的气体，使用活性炭/钨（含 3.7 重量%的钨）作促进 H₂S 氧化成硫的催化剂。催化剂的制备是用 100 重量份水、0.42 重量份的 NaOH 和 2.27 重量份的 H₂WO₄ 构成的水相浸渍 50 重量份的活性炭，活性炭是以直径约 1.6mm 的挤出物的形式，其比表面积为 1,000m²/g。然后从得到的混合物中蒸掉水分，在炉中干燥产品，并如实施例 1 所示烧结所得到的炉处理产品。

在此试验系列中，反应气体混合物的 O₂ : H₂S 摩尔比为 0.5 并预热至 150℃，以每小时 100 标准立升的速率输入氧化反应器，应相于与催化剂的 STP 接触时间为 3 秒。各工作周期的整个反应阶段反

反应器内部的温度维持在 150℃。

四个工作循环周期后，H₂S 的转化率仍为 100%；硫的选择性为 84%，第一周期后为 100%。

实例 3

按实例 1 中所限定的类似条件处理实例 1 所限定的含 H₂S 的气体，采用活性炭和镍（含镍 2.4 重量%）作促进 H₂S 氧化成硫的催化剂。

催化剂用 70.7 重量份水和 2.5 重量份 NiCl₂ 组成的水溶液浸渍 50 重量份的实例 1 中采用的活性炭，然后按实例 1 的方法完成催化剂的制备。

在试验系列中，O₂ : H₂S 摩尔比为 1 的反应气体混合物于 100℃ 的温度和每小时 100 标准立升的流率下被送入氧化反应器。该流率保证了反应气体与催化剂间的 STP 接触时间为 3 秒。在各工作循环周期的整个反应阶段，反应器内部的温度保持在 100℃。

在六个循环周期后，H₂S 的转化率仍为 100%；硫的选择性为 90%，第一循环周期后为 100%。

实例 4

按类似于实例 1 中所限定的条件处理实例 1 中所限定的含 H₂S 的气体，使用活性炭和钼（含 2.9 重量%钼）作为促进 H₂S 氧化成硫的催化剂。催化剂是用 90 重量份水、2.41 重量份的磷钼酸 H₃PO₄ (MoO₃)₄ 和 0.16 重量份的 NaOH 制成的水溶液浸渍 50 重量份的实

例 1 中采用的活性炭，然后按实例 1 的方法完成催化剂的制备。

在此试验系列中 $O_2 : H_2S$ 摩尔比为 0.5 的反应气体混合物于 $100^\circ C$ 的温度和每小时 100 标准立升的流率下被送入氧化反应器，该流率保证了反应气体混合物与催化剂的 STP 接触时间为 3 秒。

四个循环周期后， H_2S 的转化率仍为 100%；硫的选择性为 87%。