



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102019141 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 20

(21) 申请号 201010595609. X

(22) 申请日 2010. 12. 20

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路  
253 号 (昆明理工大学)

(72) 发明人 宁平 瞿广飞 施玉琨 张军

(74) 专利代理机构 昆明今威专利代理有限公司  
53115

代理人 赛晓刚

(51) Int. Cl.

*B01D 53/86* (2006. 01)

*B01D 53/52* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

### (54) 发明名称

一种液相催化氧化净化含硫化氢尾气方法

### (57) 摘要

本发明提供一种节能、环保、安全、经济的从含硫化氢尾气中脱除硫化氢的方法。本发明的工艺过程:①催化剂的配制;②含硫化氢尾气中硫化氢的净化工艺过程或硫化氢吸收与氧化分步进行的催化氧化净化工艺。硫化氢被氧化为单质硫而实现资源化,也有效去除硫化氢的污染问题,同时还为黄磷尾气、密闭电石炉尾气和沼气提供实用的净化技术。本发明对黄磷尾气、密闭电石炉尾气、沼气中硫化氢的脱除可采用硫化氢吸收与氧化分步进行的工艺,该工艺的特征是净化后的气体还用作其他生产环节的原料。本发明的催化剂催化活性高、稳定性好、选择性好,催化剂容易配制、应用条件粗放,是清洁的技术工艺。

1. 一种液相催化氧化净化含硫化氢尾气方法，其特征是含有以下工艺步骤：

①催化剂的配制：

取含铜与含钯催化剂分别搅拌溶解于浓度为 0%~30%的酸中，混合、过滤得混合催化剂溶液，其中钯质量浓度为 0.05~50g/L，铜质量浓度为 0.1~150g/L；

②硫化氢吸收与氧化分步进行的催化氧化净化工艺：

将含硫化氢尾气在吸收塔内于 4~100℃与所配制的含钯、铜的混合催化剂溶液进行反应，部分钯离子与硫化氢接触反应后变为难溶的钯单质，而硫化氢被氧化为单质硫进入液相；与此同时，部分硫化氢与铜离子生成难溶的硫化铜，钯单质与硫化铜的生成会使催化剂溶液变为黑色悬浮液，

然后将吸收了硫化氢的混合催化剂溶液送入氧化塔进行氧化，在氧化塔中鼓入空气或氧气，使吸收在溶液中的硫化氢以溶解状态存在，与氧发生氧化反应而变为单质硫；钯单质则被氧化为二价钯离子；硫化铜被转化为硫酸铜，氧化后的混合溶液从氧化塔排出，再送入吸收塔循环使用。

2. 根据权利要求 1 所述的一种液相催化氧化净化含硫化氢尾气方法，其特征是：步骤①中所述的酸为盐酸、硝酸或硫酸，所述的铜与含钯催化剂为氯化钯或氯化铜。

3. 根据权利要求 1 所述的一种液相催化氧化净化含硫化氢尾气方法，其特征是：步骤②中所述的吸收塔为湍球吸收塔、板式吸收塔、鼓泡吸收塔、文丘里洗涤塔或搅拌鼓泡吸收塔，所述的氧化塔为填料反应器、湍球吸收反应器、板式反应器、鼓泡反应器、降膜反应器或搅拌鼓泡反应器。

4. 一种液相催化氧化净化含硫化氢尾气方法，其特征是含有以下工艺步骤：

①催化剂的配制：取含铜与含钯催化剂分别搅拌溶解于浓度为 0%~30%的酸中，混合、过滤得混合催化剂溶液，其中钯质量浓度为 0.05~50g/L，铜质量浓度为 0.1~150g/L；

②补氧—催化氧化净化工艺：进入催化氧化反应器的含硫化氢尾气中氧与硫化氢的摩尔比应大于 2，若氧含量偏低，采用空气或氧气与含硫化氢尾气混合，使氧与硫化氢的摩尔比大于 2，

将上述调节好氧含量的含硫化氢尾气与所配制成的含钯、铜的混合催化剂溶液在反应器内于 4~100℃进行反应，硫化氢在溶液中被氧化为单质硫而进入液相。

5. 根据权利要求 4 所述的一种液相催化氧化净化含硫化氢尾气方法，其特征是：步骤①中所述的酸为盐酸、硝酸或硫酸，所述的铜与含钯催化剂为氯化钯或氯化铜。

6. 根据权利要求 4 所述的一种液相催化氧化净化含硫化氢尾气方法，其特征是：步骤②中所述的反应器为填料反应器、湍球吸收反应器、板式反应器、鼓泡反应器、降膜反应器或搅拌鼓泡反应器。

## 一种液相催化氧化净化含硫化氢尾气方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及大气污染控制技术领域，特别是涉及硫化氢气体的催化氧化净化方法。

### 背景技术

[0002] 硫化氢 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 是一种高度刺激有强烈臭鸡蛋气味的恶臭气体，气体中硫化氢的存在不仅会引起设备和管路腐蚀、催化剂中毒，影响产品质量，而且会严重地危害人体健康，污染环境。硫化氢的臭味极易被嗅出，人对硫化氢的敏感度为  $0.01 \times 10^{-6} \text{g}/\text{m}^3$ 。低浓度 ( $5 \times 10^{-6} \text{g}/\text{m}^3$  以下) 的硫化氢对粘膜和呼吸道有刺激作用，会引起眼结膜炎，同时极易被肺和胃肠所吸收，发生中毒症状，引起组织缺氧。长期接触低浓度  $\text{H}_2\text{S}$  会出现头痛、疲倦无力、记忆力减退、失眠、胸痛、咳嗽、恶心和腹泻等症状，还会出现点状角膜炎。 $\text{H}_2\text{S}$  浓度大于  $20 \times 10^{-6} \text{g}/\text{m}^3$  时已属危险值；达到  $200 \times 10^{-6} \text{g}/\text{m}^3$  时，能使嗅觉神经完全麻痹；浓度大于  $(700 \sim 1000) \times 10^{-6} \text{g}/\text{m}^3$  时，人会立即发生昏迷和因呼吸麻痹而立即死亡。 $\text{H}_2\text{S}$  作为难净化污染物会在黄磷生产、密闭电石炉生产电石、沼气发酵、人造纤维、硫化染料、石油精炼、煤气制造、污水处理、造纸等工艺及有机物腐败过程中产生。不仅造成了环境污染、危害了人体健康、而且制约着生产过程控制、安全生产及废物综合利用。

[0003] 目前，国内外处理  $\text{H}_2\text{S}$  废气的方法很多，一般可分为干法、湿法和生物法。

[0004] 干法是利用  $\text{H}_2\text{S}$  的还原性和可燃性，以固定氧化剂或吸收剂来脱硫或直接燃烧。干法脱硫常用于低含硫气体的处理，其设备简单，但设备比较庞大，且需多个设备切换操作，脱硫剂不可再生，成本较高。该方法包括改进的克劳斯法、铁法、氧化铁法、氧化锌法、锰矿法、活性炭吸附法、分子筛法、离子交换纤维法、电子束照射法、膜分离法等，所用脱硫剂、催化剂有活性炭、氧化铁、氧化锌、二氧化锰及铝矾土，此外还有分子筛、离子交换纤维等。一般可回收硫、二氧化硫、硫酸和硫酸盐。专利 CN1081930A (公开号) 公布了一种改进的络合铁法从气体混合物中脱除硫化物的技术，提供了一种由多组分组合的脱硫液及其相应的脱硫工艺，具有饱和硫容量大，吸收效率高，但脱硫剂需定期再生或更换，总体上不是很经济。

[0005] 与干法脱硫相比，湿法脱硫具有占地面积小、设备简单、操作方便、投资少等优点。按脱硫剂的不同，湿法脱硫可以分成液体吸收法和吸收氧化法两类。液体吸收法中有利用碱性溶液的化学吸收法、利用有机溶剂的物理吸收法、以及同时利用物理吸收和化学溶剂的物理化学吸收法。专利 CN101062460A (公开号) 公布了一种从包含低浓度硫化氢气体的混合气体中除去硫化氢的方法，吸收液选自 N-甲基乙二醇胺溶液、单乙醇胺溶液、二乙醇胺溶液、以及它们的混合物。这种方法设备简单，脱硫剂廉价，但是脱硫效率不高，污染物仅由气相转移到液相；而吸收氧化法一般都是在吸收液中加入氧化剂或催化剂，使吸收的  $\text{H}_2\text{S}$  在氧化塔 (即再生塔) 中氧化成硫而使溶液再生。常用的吸收液有碳酸钠、碳酸钾和氨的水溶液，常用的氧化剂或催化剂有氧化铁、硫代硫酸盐、

铁氰化合物复盐及有机催化剂组成的水溶液或水悬浮液。

[0006] 生物法是近年发展起来的处理低浓度恶臭气体（如  $H_2S$ ）的较为有效的方法。专利 CN1218421A（公开号）公布了一种含有硫化氢的气体的净化方法，其中用能够氧化硫化物的自养硫化物—氧化细菌在高 pH 下处理用过的洗涤液，从而得到元素硫。将元素硫分离，并将经处理的洗涤液循环回气体洗涤步骤中，脱硫效率高达 98%，甚至可达到 100%。用生物法处理含  $H_2S$  废气，可以处理大气量的气体，操作处理单元容易控制，生物量累计保证有效的污染物降解能力，因此其具有一定的应用价值。但设备多，成本高，需投加磷、钾等营养物质，不适合处理低浓度的含  $H_2S$  气体。

## 发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种节能、环保、安全、经济的从含硫化氢尾气中脱除硫化氢的方法。硫化氢被氧化为单质硫而实现资源化，也有效去除硫化氢的污染问题，同时还为黄磷尾气、密闭电石炉尾气和沼气提供实用的净化技术。

[0008] 本发明液相催化氧化净化含硫化氢尾气方法是这样实现的：其特征是含有以下工艺步骤：

[0009] ①催化剂的配制：

[0010] 取含铜与含钡催化剂分别搅拌溶解于浓度为 0%～30% 的酸中，混合、过滤得混合催化剂溶液，其中钡质量浓度为 0.05～50g/L，铜质量浓度为 0.1～150g/L；

[0011] ②硫化氢吸收与氧化分步进行的催化氧化净化工艺：

[0012] 将含硫化氢尾气在吸收塔内于 4～100℃ 与所配制的含钡、铜的混合催化剂溶液进行反应，部分钡离子与硫化氢接触反应后变为难溶的钡单质，而硫化氢被氧化为单质硫进入液相；与此同时，部分硫化氢与铜离子生成难溶的硫化铜，钡单质与硫化铜的生成会使催化剂溶液变为黑色悬浮液，

[0013] 然后将吸收了硫化氢的混合催化剂溶液送入氧化塔进行氧化，在氧化塔中鼓入空气或氧气，使吸收在溶液中的硫化氢以溶解状态存在，与氧发生氧化反应而变为单质硫；钡单质则被氧化为二价钡离子；硫化铜被转化为硫酸铜，氧化后的混合溶液从氧化塔排出，再送入吸收塔循环使用。

[0014] 步骤①中所述的酸为盐酸、硝酸或硫酸，所述的铜与含钡催化剂为氯化钡或氯化铜。

[0015] 步骤②中所述的吸收塔为湍球吸收塔、板式吸收塔、鼓泡吸收塔、文丘里洗涤塔或搅拌鼓泡吸收塔，所述的氧化塔为填料反应器、湍球吸收反应器、板式反应器、鼓泡反应器、降膜反应器或搅拌鼓泡反应器。

[0016] 一种液相催化氧化净化含硫化氢尾气方法，其特征是含有以下工艺步骤：

[0017] ①催化剂的配制：

[0018] 取含铜与含钡催化剂分别搅拌溶解于浓度为 0%～30% 的酸中，混合、过滤得混合催化剂溶液，其中钡质量浓度为 0.05～50g/L，铜质量浓度为 0.1～150g/L；

[0019] ②补氧—催化氧化净化工艺：

[0020] 进入催化氧化反应器的含硫化氢尾气中氧与硫化氢的摩尔比应大于 2，若氧含量偏低，采用空气或氧气与含硫化氢尾气混合，使氧与硫化氢的摩尔比大于 2，

[0021] 将上述调节好氧含量的含硫化氢尾气与所配制成的含钯、铜的混合催化剂溶液在反应器内于 4 ~ 100℃进行反应，硫化氢在溶液中被氧化为单质硫而进入液相。

[0022] 步骤①中所述的酸为盐酸、硝酸或硫酸，所述的铜与含钯催化剂为氯化钯或氯化铜。

[0023] 步骤②中所述的反应器为填料反应器、湍球吸收反应器、板式反应器、鼓泡反应器、降膜反应器或搅拌鼓泡反应器。

[0024] 本技术与现有技术相比所具有的优点

[0025] ①本发明的催化剂催化活性高、稳定性好、选择性好黄磷尾气及密闭电石炉尾气中含有的硫化氢是其作为一碳化工原料气进行资源化利用的难点，而本发明的催化剂在黄磷尾气及密闭电石炉尾气的净化中可使硫化氢的脱除率在长时间保持 100%，净化后的黄磷尾气满足作为一碳化工原料气中对硫化氢含量的要求。显示了作为优良催化剂所具备的高活性、高稳定性和高选择性；

[0026] ②本发明的催化剂容易配制、应用条件粗放可适应较宽的温度、pH、流量、氧浓度及硫化氢浓度范围的不同操作条件要求，可应用于黄磷尾气、密闭电石炉尾气、沼气发酵、人造纤维、硫化染料、石油精炼、煤气制造、污水处理、造纸过程中产生的含硫化氢尾气中硫化氢的脱除；

[0027] ③清洁的技术工艺路线本发明中硫化氢的净化是在 4 ~ 100℃的低温条件下进行，净化过程中硫化氢被氧化为单质硫，催化剂可循环使用，降低了净化成本。

## 附图说明

[0028] 图 1 是本发明摘除 H<sub>2</sub>S 工艺流程示意图。

[0029] 图中：1- 水洗塔；2- 吸收塔；3- 再生塔；4- 离心机；5- 洗涤水泵；6- 富液泵；7- 贫液泵；8- 贫富液换热器；9- 贫液冷却器。

## 具体实施方式

[0030] 本发明的技术内容如下：

[0031] 1) 催化剂配制所需的原料

[0032] ①含铜催化剂：单质铜、氧化铜、硫酸铜、硝酸铜、氯化铜、醋酸铜；

[0033] ②含钯催化剂：单质钯、硫酸钯、硝酸钯、醋酸钯、氯化钯；

[0034] ③溶剂：包括有盐酸、硝酸或硫酸；

[0035] 2) 本发明处理的对象

[0036] 产生含 H<sub>2</sub>S 气体的尾气的净化，包括有黄磷尾气（尾气的组成为 CO 85% ~ 90%、CO<sub>2</sub> 1 ~ 4%、H<sub>2</sub> 1% ~ 8%、N<sub>2</sub> 2% ~ 5%、H<sub>2</sub>O 5%、H<sub>2</sub>S 60 ~ 3000mg/m<sup>3</sup>）、密闭电石炉尾气（典型的尾气组成为（体积百分比）：CO 80% ~ 85%、H<sub>2</sub> 7%、CO<sub>2</sub> 1.5%、O<sub>2</sub> 2%、N<sub>2</sub> 7%、H<sub>2</sub>S 100 ~ 850mg/m<sup>3</sup>）、沼气发酵（CH<sub>4</sub> 50% ~ 80%、CO<sub>2</sub> 20% ~ 40%、N<sub>2</sub> 0% ~ 5%、H<sub>2</sub> 1%、O<sub>2</sub> 0.4%、H<sub>2</sub>S 0.1% ~ 3%）、人造纤维、硫化染料、石油精炼、煤气制造、污水处理、造纸等过程中产生的含 H<sub>2</sub>S 尾气。

[0037] 3) 本发明的工艺过程

[0038] ①催化剂的配制

[0039] 取含铜与含钼催化剂分别搅拌溶解于浓度为 0%~30% 的酸（盐酸或硝酸或硫酸）中，混合、过滤得混合催化剂溶液。其中钼质量浓度为 0.05~50g/L，铜质量浓度为 0.1~150g/L；以氯化钼、氯化铜作催化剂为佳，酸以盐酸为佳。

[0040] ②含硫化氢尾气中硫化氢的净化工艺过程

[0041] 工艺一：硫化氢吸收与氧化分步进行的催化氧化净化工艺

[0042] 由于黄磷尾气、密闭电石炉尾气中富含一氧化碳，经净化后可作为宝贵的一碳化工原料气。沼气发酵中富含甲烷，经净化后可作为燃料气。若通过补氧后再进行净化，则可能由于补氧过程而混入更多的杂质气体，同时也降低催化氧化净化的选择性。因此，对黄磷尾气、密闭电石炉尾气、沼气中硫化氢的脱除可采用硫化氢吸收与氧化分步进行的工艺，该工艺的特征是净化后的气体还用作其他生产环节的原料。

[0043] 将含硫化氢尾气在吸收塔（湍球吸收塔或板式吸收塔或鼓泡吸收塔或文丘里洗涤塔或搅拌鼓泡吸收塔）内于 4~100℃ 与所配制的含钼、铜的混合催化剂溶液进行反应，部分钼离子与硫化氢接触反应后变为难溶的钼单质，而硫化氢被氧化为单质硫进入液相；与此同时，部分硫化氢与铜离子生成难溶的硫化铜。钼单质与硫化铜的生成会使催化剂溶液变为黑色悬浮液。

[0044] 然后将吸收了硫化氢的混合催化剂溶液送入氧化塔（填料反应器或湍球吸收反应器或板式反应器或鼓泡反应器或降膜反应器或搅拌鼓泡反应器）进行氧化。在氧化塔中鼓入空气或氧气，使吸收在溶液中的硫化氢（以溶解状态存在）与氧发生氧化反应而变为单质硫；钼单质则被氧化为二价钼离子；硫化铜被转化为硫酸铜。氧化后的混合溶液从氧化塔排出，再送入吸收塔循环使用。

[0045] 工艺二：补氧—催化氧化净化工艺

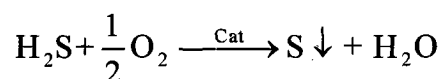
[0046] 针对人造纤维、硫化染料、石油精炼、煤气制造、污水处理、造纸等过程中产生的含 H<sub>2</sub>S 尾气，产生的尾气工业利用价值不高，通常经净化后直接外排，所以可根据这些尾气中氧含量与硫化氢含量情况采取补氧—催化氧化工艺。

[0047] 为保证硫化氢在液相催化氧化过程中充分的氧化净化，进入催化氧化反应器的含硫化氢尾气中氧与硫化氢的摩尔比应大于 2，若氧含量偏低，可采用空气或氧气与含硫化氢尾气混合，使氧与硫化氢的摩尔比大于 2。

[0048] 将上述调节好氧含量的含硫化氢尾气与所配制成的含钼、铜的混合催化剂溶液在反应器（填料反应器或湍球吸收反应器或板式反应器或鼓泡反应器或降膜反应器或搅拌鼓泡反应器）内于 4~100℃ 进行反应，硫化氢在溶液中被氧化为单质硫而进入液相，从而实现从含硫化氢尾气中脱除硫化氢的目的。

[0049] 液相催化氧化的原理为：

[0050]



[0051] 实施例 1：取 2.1kg 氯化铜溶解于 5L 水中，0.2kg 氯化钼溶解于 5L 10% 的盐酸中，再将两者混合均匀，过滤，弃去滤渣，所得滤液即为混合催化剂溶液，备用。

[0052] 将经过碱洗后以一氧化碳为主要成分、硫化氢含量为 500~1150mg/m<sup>3</sup> 的黄磷尾气以 10m<sup>3</sup>/h 流速从喷雾吸收塔下部通入塔内，配制好的混合催化剂溶液 2L/min 从喷雾

吸收塔上部喷入，气液逆向接触，在塔温 20 ~ 40℃ 下反应。吸收了硫化氢的混合催化剂溶液送入搅拌鼓泡反应器与 4L/min 流速的空气在 20 ~ 40℃ 接触氧化，氧化后的吸收液再用泵泵入喷雾吸收塔循环利用。经测定，经喷雾吸收塔吸收净化后的黄磷尾气中硫化氢含量为 0mg/m<sup>3</sup>。

[0053] 实施例 2：取 37.6g 氧化铜溶解于 5L 20% 的盐酸中，50.0g 氯化钡溶解于 55L 水中，将两者搅拌混合均匀，过滤，弃去滤渣，所得滤液即为混合催化剂溶液，备用。

[0054] 将经过除尘处理后以一氧化碳为主要成分、硫化氢含量为 100 ~ 850mg/m<sup>3</sup> 的密闭电石炉尾气以 10m<sup>3</sup>/h 流速从文丘里洗涤塔下部通入，与混合催化剂溶液逆向接触，在 32℃ 下进行反应。吸收了硫化氢的混合催化剂溶液送入搅拌鼓泡反应器中在 32℃ 下与 8L/min 流速的空气接触氧化后再泵回文丘里洗涤塔循环利用。经测定，经文丘里洗涤塔净化后的密闭电石炉尾气中硫化氢含量为 0mg/m<sup>3</sup>，且经 50h 连续吸收操作，由鼓泡式吸收塔排出的净化后气体中硫化氢含量仍为 0mg/m<sup>3</sup>。

[0055] 实施例 3：取 23.3g 硝酸铜溶解于 0.9L 水中，0.6g 钡单质溶解于 0.1L 20% 的硝酸中，将上述两种溶液混合均匀，过滤，得到混合催化剂溶液。将混合催化剂溶液装入鼓泡吸收塔中备用。

[0056] 调节含硫化氢 1450mg/m<sup>3</sup> 的模拟气中氧含量，使氧气与硫化氢的摩尔比大于 2，然后将该模拟气以 20L/min 的速度通入鼓泡吸收塔在 20℃ 与混合催化剂溶液进行反应，净化后的尾气中硫化氢含量在 9h 内保持为 0mg/m<sup>3</sup>。

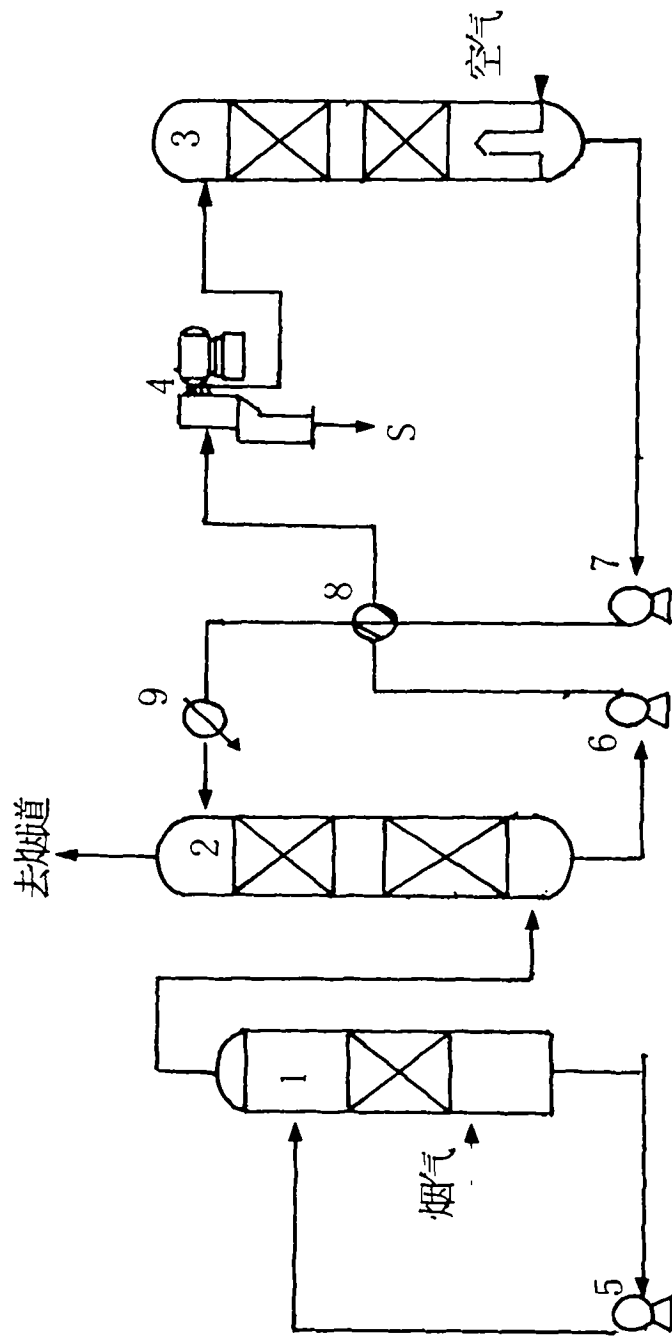


图 1