

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01D 53/52

B01D 53/86 B01J 23/847



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01127539.1

[43] 公开日 2003 年 4 月 16 日

[11] 公开号 CN 1410149A

[22] 申请日 2001.10.8 [21] 申请号 01127539.1

[71] 申请人 中国石化集团齐鲁石油化工公司

地址 255400 山东省淄博市临淄区 124 信箱

[72] 发明人 殷树青 唐昭峥 高淑美 达建文

周晓双 张玉红 胡文宾

[74] 专利代理机构 淄博科信专利代理有限公司

代理人 耿 霞

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 气体中硫化氢的焚烧催化剂及制备、使用方法

[57] 摘要

气体中硫化氢的焚烧催化剂，其特征在于包括载体、铁和钒的氧化物，载体是氧化硅，以催化剂重量计：氧化硅的含量为 75 ~ 96%，钒的氧化物的含量为 0.5 ~ 15%，铁的氧化物的含量为 0.2 ~ 10%。本发明催化剂选择性高，只选择氧化硫化氢，对氢气、一氧化碳、氨和轻烃几乎不氧化，因此，所产生的总热量大大减少。二氧化硫的转化率高，催化活性高，处理硫化氢的操作温度低，为 250 ~ 350℃，空速可达 10000H⁻¹。它克服了普通氧化铝催化剂由于氧气和二氧化硫的存在易产生硫酸盐化中毒，以及纯 TiO₂ 催化剂比表面积较小、强度较差的缺点。

1、气体中硫化氢的焚烧催化剂，其特征在于包括载体、铁和钒的氧化物，载体是氧化硅，以催化剂重量计：氧化硅的含量为 75~96%，钒的氧化物的含量为 0.5~15%，铁的氧化物的含量为 0.2~10%。

2、根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于氧化硅的含量为 89~95%，钒的氧化物的含量为 1~6%，铁的氧化物的含量为 0.5~5%。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂，其特征在于钒的氧化物为 V_2O_5 ，铁的氧化物为 Fe_2O_3 。

4、根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于氧化硅载体的物相为非晶相。

5、根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于氧化硅载体的比表面积为 200~400 m^2/g ，孔体积为 0.35~0.85ml/g，平均压碎强度在 90~150 牛顿/颗。

6、根据权利要求 4 所述的催化剂，其特征在于氧化硅载体的比表面积为 250~350 m^2/g ，孔体积为 0.40~0.80ml/g。

7、一种制备权利要求 1 所述催化剂的方法，其特征在于先用铁的水溶性化合物溶液浸渍氧化硅载体，将所得样品干燥后，再用含钒的水溶性化合物溶液浸渍，然后干燥、焙烧，所述钒的水溶性化合物经焙烧后能转化为钒的氧化物，铁的水溶性化合物经焙烧后能转化为铁的氧化物。

8、根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于钒的水溶性化合物选用偏钒酸铵、硫酸钒、草酸钒，经焙烧后能转化为 V_2O_5 ，铁的水溶性化合物选用硝酸铁，经焙烧后能转化为 Fe_2O_3 。

9、根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于钒的水溶性化合物选用偏钒酸铵，在 NH_4VO_3 溶解过程中需根据 $NH_4VO_3/C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O=0.8:1$ 的重量比加入结晶草酸。

10、使用权利要求 1 所述催化剂的方法，将含有硫化氢的气体与空气混合，以 1000~10000 H^{-1} （体积）的空速进入催化焚烧反应器，在温度 250~350℃下，硫化氢经催化氧化变为二氧化硫，和反应后的气体一起排入大气。

气体中硫化氢的焚烧催化剂及制备、使用方法

技术领域

本发明涉及气体中硫化氢的焚烧催化剂及其制备、使用方法，尤其适用于处理硫磺回收克劳斯工艺的尾气、地热发电厂废气。

背景技术

随着全球工业的发展，环境保护工作也在同步地加强和深入，对工业含 H_2S 废气的排放标准日趋严格。某些工业废气，特别是来自炼油厂、污水处理厂、地热发电厂、制药厂以及化工厂的尾气，含有硫及污染性的可氧化性硫化物。存在于废气中的硫化物主要包括硫化氢及有机硫化合物。这些气体需要经过氧化处理，转化成二氧化硫才能排入大气。而低浓度含硫工业废气的处理，无论从技术还是经济上看，都存在更大困难；但从环保方面考虑，又是必须解决的。众所周知，可以用高温焚烧的方法处理含硫工业废气，但从技术观点来看，因消耗大量的燃料气和氧，同时要求设备应能应付操作条件的突然变化，导致投资增加和操作难以控制。采用催化焚烧工艺，操作温度较低，几乎可以节约近 50% 的能量，操作费用也可以节约近 50%，因此可满足环境保护和节能两方面的需要。

据法国 Rhone-Poulenc 公司报道，通常含有硫化氢的克劳斯尾气在 800°C 的热焚烧炉中燃烧，在烟道气中含有 300~500ppm 的硫化氢，随着防止大气污染日益严格，已迫使研制一种焚烧催化剂 RS103。根据规格要求，时空速在 2500~5000 之间，反应温度在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 之间，氧气过量 0.5~1.5%（体积），催化焚烧后的尾气中硫化氢的含量小于 5PPm，催化剂的使用寿命为 2~3 年。

U.S.P.1900751 公开了一种处理含硫化氢的催化剂及制备方法，该催化剂是将活性元素沉积在硅胶或焙烧过的粘土载体上制成的，其活性组份元素可从 Ni、Fe、Co、Mn、Zn、Cu 等中选择，如果需要，还可加入 Cr、V、Mo、Ce、U、Th、W、Si、C、等元素，也可 10%（重）的 Pb、Bi、碱金属和碱土金属。这些物质可以氧化物、氢氧化物、碳酸盐和硫酸盐的形式存在，但这种催化剂的使用结果并非令人满意，因为使用该催化

剂，必须每天将温度提高 5%。

U.S.P.427576 介绍了一种用于处理含硫化氢工业废气的催化剂，这种催化剂主要有二氧化钛、碱土金属硫酸盐和 A 组元素 Cu、Ag、Mo、W、Fe、Bi 等的一种或几种及 B 组元素 La、Cr、Co、Rh、Ir、Ni、pa、pt、v、Sn 等中的一种或几种元素组成。其中以催化剂重量计：TiO₂ 占 60~99%较合适，最好为 80~99%，碱土金属硫酸盐的含量占 1~40%较合适，最好为 1~20%催化剂中活性组份和载体的原子比最好为 0.00005~0.1。该催化剂可以用任何合适的方式来制备，例如将二氧化钛、碱土金属硫酸盐和活性组份混合成型制成质地均匀的催化剂，也可以将二氧化钛制成载体，然后将碱土金属硫酸盐和活性组份浸渍在载体的活性表面。其比表面积一般在 20~500m²/g 变化，最好是 40~300m²/g。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是提供气体中硫化氢的焚烧催化剂及制备、使用方法，该催化剂具有较高的选择性和催化活性。

本发明的气体中硫化氢的焚烧催化剂，其特征在于包括载体、铁和钒的氧化物，载体是氧化硅，以催化剂重量计：氧化硅的含量为 75~96%，钒的氧化物的含量为 0.5~15%，铁的氧化物的含量为 0.2~10%。

上述各组成的最佳含量分别为：氧化硅 89~95%，钒的氧化物 1~6%，铁的氧化物 0.5~5%。

钒的氧化物即可以是 V₂O₃，也可以是 V₂O₅，及它们的混合物，但低价的氧化物催化活性不及高价氧化物，所以钒的氧化物最好是 V₂O₅。同样，铁的氧化物即可以是 FeO，也可以是 Fe₂O₃，及它们的混合物，最好为 Fe₂O₃。钒的氧化物和铁的氧化物加入量若低于规定的最小值，则起不到提高活性和强度的作用，但若加入量超过规定的最大值，会影响催化剂及载体的孔结构、比表面及催化活性。

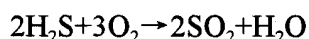
氧化硅载体的物相最好为非晶相，氧化硅载体的比表面积为 200~400 m²/g，最好为 250~350 m₂/g，孔体积为 0.35~0.85ml/g，最好为 0.40~0.80 ml/g，平均压碎强度在 90~150 牛顿/颗。

本发明催化剂可以制成各种形状的催化剂，制备方法也可以采用多种方式制得，如浸渍等方式，本发明提供下述一种优选的制备方法：

先用铁的水溶性化合物溶液浸渍氧化硅载体，将所得样品干燥后，再用含钒的水溶性化合物溶液浸渍，然后干燥、焙烧，所述钒的水溶性化合物经焙烧后能转化为钒的氧化物，铁的水溶性化合物经焙烧后能转化为铁的氧化物。焙烧温度一般在 400~500℃。

制备方法选用铁和钒的水溶性化合物作为提供铁和钒的氧化物的原料，因此，水溶性化合物必须经焙烧后能转化成为氧化物。水溶性化合物，最好是盐类，可以有效地提高催化剂的活性和机械强度。钒的水溶性化合物可以选用偏钒酸铵、硫酸钒、草酸钒，最好为偏钒酸铵，经焙烧后能转化为 V_2O_5 ，铁的水溶性化合物最好选用硝酸铁，经焙烧后能转化为 Fe_2O_3 。钒的水溶性化合物选用偏钒酸铵时，在 NH_4VO_3 溶解过程中需根据 $NH_4VO_3/C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O=0.8:1$ 的重量比加入结晶草酸，以使偏钒酸铵溶解于水。

本发明催化剂用于含硫化氢气体的催化焚烧，工艺过程是：将含有硫化氢的气体与氧气（最好是空气）混合，以 1000~10000 H^{-1} （体积）的空速进入催化焚烧反应器，在温度 250~350℃下，硫化氢经催化氧化变为二氧化硫，和反应后的气体一起排入大气，即使空气过量也不会生成三氧化硫。催化剂只选择氧化硫化氢，对氢气、一氧化碳、氨和轻烃几乎不氧化，因此，所产生的总热量大大减少。催化反应器入口的温度应低于 260℃，最好控制在 250℃，出口温度控制在 350℃以下；氧气和硫化氢的摩尔比为 1.8~10，最佳为 2~5；空速为 1000~10000 H^{-1} 。空速取决于反应温度、硫化氢含量和氧气与硫化氢的摩尔比。如硫化氢含量为 0.5%，氧气与硫化氢的摩尔比为 4，反应温度为 320℃时，空速可达 10000 H^{-1} ，在催化焚烧时所发生的反应主要是：



该反应的平衡常数很大（ $K_{204^\circ C}=4.98 \times 10^{52}$ ），因此，水几乎不影响 SO_2 的生成。

本发明的优点：本发明催化剂选择性高，只选择氧化硫化氢，对氢气、一氧化碳、氨和轻烃几乎不氧化，因此，所产生的总热量大大减少。二氧化硫的转化率高，催化活性高，处理硫化氢的操作温度低，为 250~350℃，空速可达 10000 H^{-1} 。它克服了普通氧化铝催化剂由于氧气和二氧化硫的存在易产生硫酸盐化中毒，以及纯 TiO_2 催化剂比表面积较小、强度较差的缺点。

具体实施方式

以下的实施例将对本发明进行具体的描述，但本发明并不局限于实施例。

实施例 1

称取结晶 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 3g 溶解于 18ml 蒸馏水中, 将外径 $\phi 4 \sim 6\text{mm}$ 的经过 120°C 烘干的球形活性氧化硅载体 20g 浸于其中搅拌均匀后放置 12 小时, 然后在 120°C 烘干 2 小时后浸于由 NH_4VO_3 1.0g、结晶 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.4g、蒸馏水 16ml 组成的溶液中, 将制得溶液加热 30°C 均匀搅拌 30 分钟后放置 12 小时, 然后在 120°C 烘干 2 小时, 再在空气气氛中 500°C 焙烧 4 小时, 即得催化剂样品 A。该样品的比表面积 $285\text{m}^2/\text{g}$, 平均压碎强度 110N/颗。

对比例 1

称取结晶 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 3g 溶解于 18ml 蒸馏水中。将外径 $\phi 4 \sim 6\text{mm}$ 的经过 120°C 烘干的球形活性氧化硅载体 20g 浸于其中, 搅拌均匀后放置 12 小时, 然后在 $120^\circ\text{C} \times 2$ 小时烘干, $500^\circ\text{C} \times 4$ 小时焙烧即得催化剂样品 B。该样品的比表面积 $283\text{m}^2/\text{g}$, 平均压碎强度 111N/颗。

对比例 2

称取结晶 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.3g 溶解于 18ml 蒸馏水中, 在 30°C 均匀搅拌 30 分钟后放置 12 小时。将对比例 1 制得的催化剂样品 B 共 20g 浸于其中, 然后在 120°C 烘干 2 小时, 再在空气气氛中 500°C 焙烧 4 小时, 即得催化剂样品 C, 该样品的比表面积 $280\text{m}^2/\text{g}$, 平均压碎强度 105N/颗。

实施例 2

称取 NH_4VO_3 11g、结晶 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 14g、结晶 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 33g 溶解于 180ml 蒸馏水中, 然后往所得的溶液中缓缓加入 4ml 纯硝酸, 搅拌 30 分钟。将外径 $\phi 4 \sim 6\text{mm}$ 的经过 120°C 烘干的球形活性氧化硅载体 200g 浸于其中, 后放置 12 小时, 然后在 $120^\circ\text{C} \times 2$ 小时烘干, $500^\circ\text{C} \times 4$ 小时焙烧即得催化剂样品 D。该样品的比表面积 $27\text{m}^2/\text{g}$, 平均压碎强度 104N/颗。

对比例 3

称取 NH_4VO_3 1.1g、结晶 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.4g 一起溶于 18ml 水中, 将外径 $\phi 4 \sim 6\text{mm}$ 的经过 120°C 烘干的球形活性氧化硅载体 20g 浸于其中, 搅拌均匀后放置 12 小时, 然后在 120°C 烘干 2 小时, 500°C 焙烧 4 小时, 即得催化剂样品 E。该样品的比表面积 $280\text{m}^2/\text{g}$, 平均压碎强度 104N/颗。

对比例 4

称取结晶 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 4.95g、结晶 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 8.43g 一起溶于 36ml 水中，将外径 $\varnothing 4\sim 6\text{mm}$ 的经过 120°C 烘干的球形活性氧化硅载体 40g 浸于其中，搅拌均匀后放置 12 小时，然后在 120°C 烘干 2 小时， 500°C 焙烧 4 小时，即得催化剂样品 F。

对比例 5

称取结晶 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 4.95g 溶于 26ml 稀土溶液中（稀土含量为 300g/L），将外径 $\varnothing 4\sim 6\text{mm}$ 的经过 120°C 烘干的球形活性氧化硅载体 30g 浸于其中，搅拌均匀后放置 12 小时，然后在 120°C 烘干 2 小时， 500°C 焙烧 4 小时，即得催化剂样品 G。

对比例 6

将工业硅藻土（二氧化硅含量大于 99%）在 $120^\circ\text{C} \times 12\text{h}$ 烘干，将此干粉 180g 与氧化铝干粉（工业上采用氢氧化铝高温快脱水工艺制备的活性氧化铝）20g 充分混合均匀。称取 NH_4VO_3 11g、结晶 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 14g、结晶 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 33g、结晶 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 6g 溶解于 180ml 蒸馏水中后加入上述混合后的干粉中，并加入田菁粉 2g 充分搅拌后在双螺杆挤条机上捏合 0.5h 后用 $\Phi 4.5\text{mm}$ 孔板挤条成型，然后 $120^\circ\text{C} \times 12\text{h}$ 烘干， $500^\circ\text{C} \times 4\text{h}$ 焙烧好得催化剂样品 H。该样品的比表面积 $222.5\text{m}^2/\text{g}$ ，平均压碎强度 70N/颗。

实施例 3

将粉碎至 20~40 目的催化剂样品 5ml 装填于内径 5mm 的不锈钢管式反应器中，催化剂上部装填相同粒度（40~60 目）的石英砂 5ml 进行混合预热。采用日本岛津 GC-14B 气相色谱仪在线分析反应器入口及出气体中 H_2S 、 SO_2 的含量，采用 CDX-301 担体分析硫化物，柱温 80°C ，采用 5A 分子筛分析 O_2 含量，柱温 40°C ，采用热导检测器，检测器温度 100°C ，以氢气作载气，柱后流速 $28\text{ml}/\text{min}$ 。

以 $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 为指标反应，考察催化剂样品的活性，入口气体组成（干基）： H_2S 1%_{ψB}， O_2 4%_{ψB}， H_2O 30%_{ψB}（ψB 代表体积百分数），其余为 N_2 ，气体体积空速为 500h^{-1} ，反应温度为 280°C 。据下式计算硫化氢的转化率和二氧化硫的生成率：

$$(1) \text{H}_2\text{S 转化率} \quad \eta_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \times 100\%$$

其中： V_0 —进料气中干基硫化氢体积百分数。

V_1 —尾气中干基硫化氢体积百分数。

$$(2) \text{ SO}_2 \text{ 生成率} \quad \eta_{\text{SO}_2} = \frac{V_2}{V_0} \times 100\%$$

其中： V_0 —进料气中干基硫化氢体积百分数。

V_2 —尾气中干基二氧化硫体积百分数。

上述催化剂样品 A~H 的活性评价结果示于表 1，其中的活性数据皆为 12 小时连续运行的增均值。

表 1 不同催化剂样品的活性对比

催化剂样品	A	B	C	D	E	F	G	H	对照样 X*
H ₂ S 转化率，%	99	97	99	99	84	98	96	99	96
SO ₂ 生成率，%	95	84	89	89	86	85	90	92	86

*对照样品 X 是工业上普遍使用的一种 H₂S 焚烧催化剂，下同

实施例 4

根据实施例 3 描述的评价方法，考察了不同温度对催化剂 H₂S 转化率的影响，结果示于表 2。由表 2 可看出随温度的升高，两催化剂的 H₂S 转化率明显升高，但样品 A 的低温活性明显优于工业上普遍使用的对照催化剂。

表 2 温度对催化剂样品 A 活性的影响

反应温度，℃	260	270	280	290	300	320
样品 A	94	97	99	100	100	100
对照催化剂 X	88	93	96	99.5	100	100

实施例 5

根据实施例 3 描述的评价方法，考察了不同温度对催化剂 SO₂ 生成率的影响，结果示于表 3。由表 3 可看出随温度的升高，两催化剂的 SO₂ 生成率明显升高，但样品 A 的低温选择性明显优于工业上普遍使用的对照催化剂。

表 3 温度对催化剂样品 A 选择的影响

反应温度，℃	260	270	280	290	300	320
样品 A	70	87	95	99.9	100	100
对照催化剂 X	65	73	86	99.0	100	100

实施例 6

根据实施例 3 描述的活性评价方法, 考察了不同空速对催化剂 H_2S 转化率的影响。结果示于表 4。由表 4 可看出, 随气体体积空速的增大, 催化剂的活性下降, 但样品 A 的活性优于工业上使用的对照催化剂 X。

表 4 空速对催化剂样品 A H_2S 转化率的影响

空速, h^{-1}	3000	5000	7000	9000
样品 A	100	100	99	98
对照催化剂 X	100	99.5	96	94

实施例 7

根据实施例 3, 以 $2\text{H}_2\text{S}+3\text{O}_2\rightarrow 2\text{SO}_2+2\text{H}_2\text{O}$ 为指标反应, 考察催化剂样品的选择性, 入口气体组成(干基): H_2S 1%_{vB}, O_2 4%_{vB}, H_2O 30%_{vB}, 其余为 N_2 , 气体体积空速为 5000h^{-1} , 反应温度为 260°C 。根据下式计算二氧化硫的生成率:

$$\eta_{\text{so}_2} = \frac{V_2}{V_0} \times 100\%$$

其中: V_0 —进料气中干基硫化氢体积百分数。

V_2 —尾气中干基二氧化硫体积百分数。

样品 A 与国外对照催化剂 X 的二氧化硫的生成率对比示于表 5。

表 5 样品 A 与国外对照催化剂 X 的二氧化硫生成率对比

时间, h	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
样品 A	77	76	74	73	68	68	69	68	66	67	66	66
对照催化剂 X	75	74	71	68	67	66	63	63	62	59	60	59

实施例 8

将样品 A 分别在不同温度进行焙烧, 并采用乙醇吸附干燥器法测定了不同焙烧温度后催化剂的比表面积, 结果示于表 6。

表 6 焙烧温度对样品 A 比表面积和影响

焙烧温度 $^\circ\text{C}$	350	400	450	500	550	600	700
比表面积 (m^2/g)	271	302	293	285	277	270	268

实施例 9

催化剂组成为：氧化硅载体 75%、 V_2O_5 15%、 Fe_2O_3 10%

实施例 10

催化剂组成为：氧化硅载体 89%、 V_2O_5 6%、 Fe_2O_3 5%

实施例 11

催化剂组成为：氧化硅载体 90%、 V_2O_5 5%、 Fe_2O_3 5%

实施例 12

催化剂组成为：氧化硅载体 95%、 V_2O_5 1%、 Fe_2O_3 4%

实施例 13

催化剂组成为：氧化硅载体 80%、 V_2O_5 10%、 Fe_2O_3 10%

实施例 14

催化剂组成为：氧化硅载体 96%、 V_2O_5 0.5%、 Fe_2O_3 3.5%

实施例 15

催化剂组成为：氧化硅载体 93.5%、 V_2O_5 6%、 Fe_2O_3 0.5%