

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

*B01J 20/32 (2006.01)*

*C01B 25/06 (2006.01)*



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910094502.4

[43] 公开日 2009年10月28日

[11] 公开号 CN 101564684A

[22] 申请日 2009.5.22

[21] 申请号 200910094502.4

[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 唐晓龙 余琼粉 易红宏 宁平  
杨丽萍

[74] 专利代理机构 昆明今威专利代理有限公司  
代理人 赵云

权利要求书1页 说明书5页

### [54] 发明名称

用于净化低浓度磷化氢的过渡金属离子 Co 改性吸附剂制备方法

### [57] 摘要

本发明涉及用于净化低浓度磷化氢的过渡金属离子 Co 改性吸附剂制备方法，主要用于脱除工业生产尾气中的低浓度磷化氢，属于吸附分离技术应用于大气污染净化技术领域。本发明的方法包括以下步骤：(1)对吸附材料载体进行超声洗涤和干燥处理，直到处理成恒重载体；(2)选择一种可溶性钴盐对上述预处理过的吸附剂载体进行超声浸渍改性；(3)对浸渍过的吸附剂载体冲洗，干燥处理；(4)对干燥后的吸附剂载体进行焙烧，再降至室温。本发明制备的吸附剂不需添加贵金属或高污染性重金属等促进剂，吸附含磷化氢的废气时，通过改性吸附剂表面进行吸附，待吸附达到饱和后，可实现废气脱磷，且在一定温度范围内均具有较高的吸附活性。

1、一种用于净化低浓度磷化氢的过渡金属离子 Co 改性吸附剂制备方法，其特征在于步骤如下：

- (1)对吸附材料载体进行超声洗涤和干燥处理，直到处理成恒重载体；
- (2)选择一种可溶性钴盐对上述预处理过的吸附剂载体进行超声浸渍改性；
- (3)对浸渍过的吸附剂载体冲洗，干燥处理；
- (4)对干燥后的吸附剂载体进行焙烧，再降至室温。

2、根据权利要求 1 所述的改性吸附剂，其特征在于：

(1)对吸附材料载体进行超声洗涤后，在 85~150℃ 温度条件下恒温干燥 12~30h，在 0.1MPa 真空度下自然降温至室温；

(2)在用可溶性钴盐对吸附材料载体浸渍改性中，超声浸渍 0.5~2h，含活性组分水溶液中钴离子的摩尔浓度为 0.01~1mol/L；

(3)对浸渍过的吸附剂载体采用去离子水冲洗，然后在 85~150℃ 温度下干燥 12~30h；

(4)干燥后的吸附剂载体是在 200~600℃ 温度下焙烧 2~8h，然后在 0.1MPa 真空度下自然降温至室温。

3、根据权利要求 2 所述的改性吸附剂，其特征在于：吸附材料载体采用活性炭、分子筛和活性炭纤维中的任一种；所述可溶性钴盐可以选择氯化钴、硝酸钴、硫酸钴和乙酸钴中的任一种。

## 用于净化低浓度磷化氢的过渡金属离子 Co 改性吸附剂制备方法

### 一、技术领域

本发明涉及一种用于净化低浓度磷化氢的过渡金属离子 Co 改性吸附剂制备方法，主要用于脱除工业生产尾气中的低浓度磷化氢，属于吸附分离技术应用于大气污染净化技术领域。

### 二、技术背景

黄磷制备、镁粉制备、次磷酸钠生产、乙炔生产、饲料发酵、粮食熏蒸、半导体工业生产等过程中所产生的气体中都含有一定浓度的磷化氢气体。尾气中的磷化氢气体直接排放到大气中会造成环境污染，危害人体健康。若将含磷化氢尾气尤其是富含 CO 的黄磷尾气加以利用，则会因为磷化氢气体的存在而使催化剂中毒，严重制约了废物的资源化利用。磷化氢气体包括在美国 EPA 重点控制空气中 190 种有害污染物名单中，可见工业废气中磷化氢的净化问题日益突出。

目前，国内外处理磷化氢废气的方法分为干法和湿法两大类。干法是利用磷化氢的还原性和可燃性，用固体氧化剂或吸附剂来脱除磷化氢，或者是直接燃烧。湿法则是按其所作用的脱磷剂的不同，又分为氧化还原吸收法和液相催化氧化法。

燃烧法属于传统的处理方法，目前国内绝大多数次磷酸钠生产厂家均采用此工艺方法处理尾气中的磷化氢。该方法工艺流程简单，容易实现，但该法仅适用于高浓度磷化氢的处理，且在处理过程中仍然会有部分磷化氢和磷酸酸雾排入大气中造成二次污染。黄磷尾气传统处理方法中，也是利用此法在高温下将磷化氢及其它污染物氧化净化，但该法不能回收黄磷尾气中的 Co，能源浪费巨大，且在《云南省 2008~2012 年磷化工结构调整工作指导意见》中提出，要使黄磷生产中资源综合利用取得显著成效，1 万吨及以上装置的磷炉尾气利用率要超过 90%，并熄灭“火炬”。因此寻找一种适宜的方法净化磷化氢废气已刻不容缓。

氧化还原吸收法是利用磷化氢的还原性与含氧化剂（如次氯酸钠、高锰酸钾、硫酸、过氧化氢、磷酸等）的溶液反应，来实现磷化氢的净化的，此法中需要消耗氧化剂，脱磷效率与氧化剂浓度密切相关，而吸收反应过程中氧化剂浓度下降很快，因而存在运行成本较高，脱磷效率易波动，装置可操作性差等缺点。中国专利 CN 85105317(公开号)报道了从乙炔气体中洗除磷化氢的方法，该方法使用 70%的磷酸溶液，但该法流程复杂，气体需经过石灰乳洗涤塔预处理，还需耗用纯氧对洗涤酸进行再生，且未提及洗涤后磷化氢的剩余浓度。

中国专利 CN 1398658A (公开号) 公开了一种采用固定床催化氧化净化黄磷尾气的方法, 开发了系列催化剂用于催化吸附  $\text{PH}_3$  杂质, 其原理是利用  $\text{PH}_3$  的强还原性与活性炭上的活性组分反应生成  $\text{P}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 并利用  $\text{P}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  的吸附量远大于  $\text{PH}_3$  这一特点来实现黄磷尾气的深度净化, 缺点是需在黄磷尾气中严格定量加入的氧或空气, 加大了操作、控制难度, 并且由于  $\text{P}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  在活性炭上的吸附能力强而使吸附饱和后的活性炭不易再生, 即存在含磷活性炭需要后续处理等问题。

美国专利编号 US 5182088 揭示以常用铜、锌氧化物为活性组分, 再添加  $\text{AgO}$ 、 $\text{HgO}$  等促进剂, 以共沉淀法制备的化学吸附剂, 化学吸附剂具有显著提升的吸附容量, 但由于需添加贵金属 ( $\text{AgO}$ ) 或高污染性重金属 ( $\text{HgO}$ 、 $\text{CdO}$ ) 等促进剂, 势必增加制作成本与日后肥料的处理费用。中国专利 CN1565706A (公开号) 公开了以铜、锌、镁及锰的氧化物中至少一种作为活性组分负载到选自铝、硅及钛的氧化物所组成的族群的载体成分上, 提供一种用于化学吸附磷化氢气体的清洁剂。该法实现常温下化学吸附去除半导体厂及光电厂制程废气中的磷化氢, 但未提及清洁剂失效后的再生或其他处理方式, 但本质上只是将污染从气相转移到固相中而并没有实现彻底的净化。中国专利 CN 1345619A (公开号) 公布了一种变压变温吸附净化黄磷尾气的方法, 该方法是利用在不同压力和温度下吸附剂对磷化氢吸附能力的差异而实现分离净化的。在变压变温吸附过程中对脱磷效果及吸附剂的再生进行了研究, 实验效果较好, 但再生过程是用含氧 0.01%~5% 的氮气或是一部分净化气作为再生气同时使磷化氢组分被氧化, 不能实现磷化氢气体本身的资源化。

因此, 随着国家节能减排政策的出台和含磷化氢废气产生日益增多, 研发简洁高效的低浓度磷化氢废气净化方法, 同时兼顾磷化氢气体资源的回收, 具有重要的现实意义。

### 三、发明内容

本发明的目的在于提供一种用于净化低浓度磷化氢的过渡金属离子  $\text{Co}$  改性吸附剂制备方法和应用, 且不需添加贵金属 ( $\text{AgO}$ ) 或高污染性重金属 ( $\text{HgO}$ 、 $\text{CdO}$ ) 等促进剂。

本发明的另一目的在于提供具有较高吸附容量的适用于净化低浓度磷化氢气体的吸附剂, 且使用较低浓度的活性组分。

为了实现上述本发明目的, 本案率先使用过渡金属  $\text{Co}$  离子作为活性组分, 以活性炭、分子筛、活性炭纤维等为载体, 采用浸渍法制备所得吸附剂。

本发明的改性吸附剂制备方法包括如下步骤:

(1) 对吸附材料载体进行超声洗涤和干燥处理, 直到处理成恒重载体;

- (2)选择一种可溶性钴盐对上述预处理过的吸附剂载体进行超声浸渍改性;
- (3)对浸渍过的吸附剂载体冲洗,干燥处理;
- (4)对干燥后的吸附剂载体进行焙烧,再降至室温。

本发明所述的改性吸附剂的具体制备方法如下:

- (1)对吸附材料载体进行超声洗涤后,在85~150℃温度条件下恒温干燥12~30h,在0.1MPa真空度下自然降温至室温;
- (2)在用可溶性钴盐对吸附材料载体浸渍改性中,超声浸渍0.5~2h,含活性组分水溶液中钴离子的摩尔浓度为0.01~1mol/L;
- (3)对浸渍过的吸附剂载体采用去离子水冲洗,然后在85~150℃温度下干燥12~30h;
- (4)干燥后的吸附剂载体是在200~600℃温度下焙烧2~8h,然后在0.1MPa真空度下自然降温至室温。

本发明上述的吸附材料载体采用活性炭、分子筛和活性炭纤维中的任一种;所述可溶性钴盐可以选择氯化钴、硝酸钴、硫酸钴和乙酸钴中的任一种。

本发明具有下列优点和效果:本发明提供的过渡金属Co离子改性吸附剂,由于是在常规吸附剂上负载有活性组分钴盐,故当用发明的Co离子改性吸附剂吸附含有磷化氢的废气时,通过改性吸附剂表面进行吸附,待吸附达到饱和后,可实现废气脱磷,且在20℃~90℃的温度范围内均具有较高的吸附活性,因而该吸附剂的发明无疑为磷化氢废气的净化提供了一种简便易行的途径。

#### 四、具体实施方式

实施例1:

(1)将一定量的活性炭载体用去离子水超声洗涤后放置在恒温干燥箱中干燥,在110℃下恒温干燥24h,然后取出放置于真空干燥器内,在0.1MPa真空度下自然降温至室温,取出称重并记录数据,重复以上步骤直至活性炭载体恒重;

(2)将(1)步骤所得活性炭载体浸入摩尔浓度为0.2mol/L的氯化钴( $\text{CoCl}_2$ )水溶液中,20℃下超声浸渍0.5h;

(3)将经过(2)步骤浸渍的活性炭载体用去离子水冲洗干净,之后放入恒温干燥箱中于110℃下干燥24h;

(4)将经过(3)步骤干燥好的活性炭载体放入马弗炉中焙烧,在400℃下焙烧6h,然后取出放置于真空干燥器内,在0.1MPa真空度下自然降温至室温,即可得本发明的低浓度磷化氢净化用过渡金属Co离子改性活性炭吸附剂。

当用发明的Co离子改性活性炭吸附剂吸附含有磷化氢的废气时,吸附过程条件为:吸附剂11.50g;吸附器入口气体成分(体积比) $\text{PH}_3$ 0.999%,氮气为载

气；吸附等温线数据利用容积法获得，测试结果如表 1 所示。

#### 实施例 2:

(1) 将一定量的分子筛载体用去离子水超声洗涤后放置在恒温干燥箱中干燥，在 110℃ 温度下恒温干燥 24h，然后取出放置于真空干燥器内，在 0.1MPa 真空度下自然降温至室温，取出称重并记录数据，重复以上步骤直至分子筛载体恒重；

(2) 将(1)步骤所得分子筛载体浸入摩尔浓度为 0.2mol/L 的氯化钴( $\text{CoCl}_2$ )水溶液中，20℃ 下超声浸渍 0.5h；

(3) 将经过(2)步骤浸渍的分子筛载体用去离子水冲洗干净，之后放入恒温干燥箱中于 110℃ 下干燥 24h；

(4) 将经过(3)步骤干燥好的分子筛载体放入马弗炉中焙烧，在 400℃ 下焙烧 6h，然后取出放置于真空干燥器内，在 0.1MPa 真空度下自然降温至室温，即可得本发明的低浓度磷化氢净化用过渡金属 Co 离子改性分子筛吸附剂。

当用发明的 Co 离子改性分子筛吸附剂吸附含有磷化氢的废气时，吸附过程条件为：吸附剂 11.50g；吸附器入口气体成分（体积比） $\text{PH}_3$ 0.999%，氮气为载气；吸附等温线数据利用容积法获得，测试结果如表 1 所示。

#### 实施例 3:

(1) 将一定量的活性炭纤维载体用去离子水超声洗涤后放置在恒温干燥箱中干燥，在 110℃ 温度下恒温干燥 24h，然后取出放置于真空干燥器内，在 0.1MPa 真空度下自然降温至室温，取出称重并记录数据，重复以上步骤直至活性炭载体恒重；

(2) 将(1)步骤所得活性炭纤维载体浸入摩尔浓度为 0.2mol/L 的氯化钴( $\text{CoCl}_2$ )水溶液中，20℃ 下超声浸渍 0.5h；

(3) 将经过(2)步骤浸渍的活性炭纤维载体用去离子水冲洗干净，之后放入恒温干燥箱中于 110℃ 下干燥 24h；

(4) 将经过(3)步骤干燥好的活性炭纤维载体放入马弗炉中焙烧，在 400℃ 下焙烧 6h，然后取出放置于真空干燥器内，在 0.1MPa 真空度下自然降温至室温，即可得本发明的低浓度磷化氢净化用过渡金属 Co 离子改性活性炭纤维吸附剂。

当用发明的 Co 离子改性活性炭纤维吸附剂吸附含有磷化氢的废气时，吸附过程条件为：吸附剂 1.5g；吸附器入口气体成分（体积比） $\text{PH}_3$ 0.999%，氮气为载气；吸附等温线数据利用容积法获得，测试结果如表 1 所示。

#### 实施例 4:

(1) 将一定量的活性炭纤维载体用去离子水超声洗涤后放置在恒温干燥箱中干燥，在 110℃ 温度下恒温干燥 24h，然后取出放置于真空干燥器内，在 0.1MPa 真空度下自然降温至室温，取出称重并记录数据，重复以上步骤直至活性炭纤

维载体恒重;

(2) 将(1)步骤所得活性炭纤维载体浸入摩尔浓度为 0.5mol/L 的氯化钴 ( $\text{CoCl}_2$ ) 水溶液中, 20°C下超声浸渍 0.5h;

(3) 将经过(2)步骤浸渍的活性炭纤维载体用去离子水冲洗干净, 之后放入恒温干燥箱中于 110°C下干燥 24h;

(4) 将经过(3)步骤干燥好的活性炭纤维载体放入马弗炉中焙烧, 在 400°C下焙烧 6h, 然后取出放置于真空干燥器内, 在 0.1MPa 真空度下自然降温至室温, 即可得本发明的低浓度磷化氢净化用过渡金属 Co 离子改性活性炭纤维吸附剂。

当用发明的 Co 离子改性活性炭纤维吸附剂吸附含有磷化氢的废气时, 吸附过程条件为: 吸附剂 1.5g; 吸附器入口气体成分(体积比)  $\text{PH}_3$ 0.999%, 氮气为载气; 吸附等温线数据利用容积法获得, 测试结果如表 1 所示。

表 1

	吸附剂载体	浸渍液种类	浸渍液浓度/(mol/L)	吸附容量/(mg/g 吸附剂)
实施例 1	活性炭	$\text{CoCl}_2$	0.2	4.856
实施例 2	分子筛	$\text{CoCl}_2$	0.2	4.868
实施例 3	活性炭纤维	$\text{CoCl}_2$	0.2	19.674
实施例 4	活性炭纤维	$\text{CoCl}_2$	0.1	16.470

表 1 结果显示, 对于同一浸渍液同一浓度下, 本发明实施例 3 的吸附剂比含相同活性组分的已知吸附剂具有 3 倍以上的吸附容量。浸渍液浓度的影响使本发明实施例 3 的吸附剂比本发明实施例 4 用的用相同载体的吸附剂具有更高的吸附容量。