

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
B01D 53/86 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580018462.5

[45] 授权公告日 2009年4月1日

[11] 授权公告号 CN 100473448C

[22] 申请日 2005.6.8

[21] 申请号 200580018462.5

[30] 优先权

[32] 2004.6.8 [33] KR [31] 10-2004-0041841

[86] 国际申请 PCT/KR2005/001717 2005.6.8

[87] 国际公布 WO2005/123226 英 2005.12.29

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.6

[73] 专利权人 韩国科学技术研究院

地址 韩国首尔

[72] 发明人 郑光德 朱五心 吴俊雨 李垠九  
崔京一

[56] 参考文献

US4684514A 1987.8.4

CN1008905B 1990.7.25

US5730784A 1998.3.24

CN1108273C 2003.5.14

审查员 王 辉

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

代理人 顾晋伟 刘继富

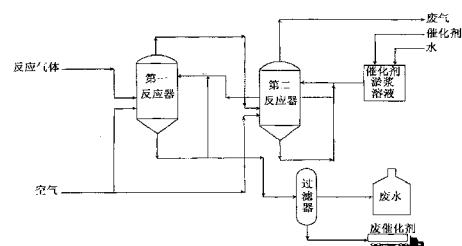
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 5 页

[54] 发明名称

同时去除硫化氢和二氧化硫的脱硫法

[57] 摘要

一种用于同时去除硫化氢和二氧化硫的高效脱硫法，包括步骤：使含有硫化氢和二氧化硫的气体与水或含有用于脱硫的第一异相催化剂的水溶液接触，以利用二氧化硫来氧化硫化氢。含 3~5% 硫的尾气的处理效率可以高达 99% 以上，特别是由 Claus 工艺所排放的含 3~5% 硫的尾气。



1. 一种用于同时去除硫化氢和二氧化硫的脱硫法，包括以下步骤：  
使含有硫化氢和二氧化硫的气体与水或者含有用于第一次脱硫的第一异相催化剂的水溶液接触，以利用二氧化硫来氧化硫化氢，和  
在用于第二次脱硫的第二异相催化剂存在下，利用氧化剂氧化来自第一脱硫步骤的未反应的硫化氢，  
第一或第二异相催化剂含有负载在碱金属或碱土金属氧化物载体之上的过渡金属或其氧化物。
2. 权利要求1的脱硫法，其中水溶液中的第一异相催化剂是来自第二脱硫步骤的第二异相催化剂。
3. 权利要求1的脱硫法，其中用于实施第一和第二脱硫步骤的反应器选自催化洗涤器、淤浆反应器、固定床反应器和流化床反应器。
4. 权利要求3的脱硫法，其中第一脱硫步骤在淤浆反应器或流化床反应器中实施，第二脱硫步骤在催化洗涤器中实施。
5. 权利要求1的脱硫法，其中过渡金属是选自铁、钼、钒、钴、锰和铜的金属中的至少一种。
6. 权利要求1的脱硫法，其中载体是MgO或CaO。
7. 权利要求1的脱硫法，其中负载的过渡金属或其氧化物的量为基于载体重量的0.1~60wt%。
8. 权利要求1的脱硫法，其中脱硫步骤在0~100℃的温度下实施。
9. 权利要求1的脱硫法，其中氧化剂是选自空气、氧、臭氧和过氧化氢的剂中的至少一种。
10. 权利要求1的脱硫法，其中含有硫化氢和二氧化硫的气体是由炼油厂在Claus工艺之后排放的尾气或来自碳黑制造工艺的废气。

## 同时去除硫化氢和二氧化硫的脱硫法

### 技术领域

本发明涉及一种用于同时去除硫化氢和二氧化硫的高效脱硫法。

### 背景技术

在 HDS (加氢脱硫) 过程之后从炼油厂排放出硫化氢 ( $H_2S$ )。通过 Claus 工艺, 约 95% 的由 HDS 过程所排出的  $H_2S$  被转化为元素硫。未反应的尾气仍分别含有约 0.3-1.5 体积%的  $H_2S$  和约 0.15-0.75 体积%的二氧化硫 ( $SO_2$ )。

已经研发出许多技术来处理具有这种组成的尾气。代表性的一种是 SCOT 工艺, 其中加氢反应将残留的  $SO_2$  转化为  $H_2S$ , 然后经胺吸收/解吸过程循环回到 Claus 工艺。仍保留在 SCOT 工艺中的部分  $H_2S$  在焚烧炉中被氧化为  $SO_2$  并且  $SO_2$  的浓度被降低到 250ppm 或更低, 然后排放到空气中 (参见 Anon, Sulfur, 227 (1993) 39)。但是, 在 SCOT 工艺中, 没有巨额的资金和运行费用, 则难于达到 50ppm 或更低的浓度的  $SO_2$ 。

除了 SCOT 工艺之外, 还可以利用诸如在高于固态硫的凝结温度下直接氧化  $H_2S$  (参见 Anon, Sulfur, 231 (1994) 36) 或者在室温下通过湿过程选择性将  $H_2S$  转化为硫的工艺。但是, 由于诸如催化剂的不稳定性的问题, 这些工艺的应用受到相当的限制。

除了这些高温和中等温度脱硫工艺之外, 还可以利用室温工艺, 例如液体氧化还原工艺, 其中在室温下将  $H_2S$  选择性转化为硫。这种工艺的商业实例包括 Stretford 工艺、LO-CAT II 工艺和 Bio-SR 工艺。

但是, 由于涉及钒氧化物催化剂的 Stretford 工艺会引起环境问题, 因此近来的趋势转向基于铁氧化物的工艺。LO-CAT II 工艺由于稳定性而采用铁螯合物以及其它化学品, 但是由于下列原因这可能成问题: 需要含有约 500~3000ppm 催化剂浓度的大尺寸反应器; 由于铁螯合物在催化剂上沉积而引起催化剂活性的丧失; 在硫回收过程中化学品过度损失; 和使用 4 摩尔铁螯合物来处理 1 摩尔硫所产生的低处理效率。

Bio-SR 工艺中的反应器尺寸是同样大的, 这是由于使用硫酸铁作为催

化剂而具有低的硫化氢处理效率。此外，Bio-SR 工艺中的反应器内部 pH 水平必须维持在约 1 且需要几种化学品以控制用于氧化过程的催化剂即氧化亚铁硫杆菌（*thiobacillus ferroidans*）菌株的培养液。另外，即使 Bio-SR 工艺在化学品方面所产生的费用小于 LO-CAT II 工艺，但是如果考虑到生物处理的风险以及运行费用，则 Bio-SR 工艺的实际运行费用远大于 LO-CAT II 工艺。

## 发明内容

因此，本发明的目的是提供一种高效脱硫法，用于尾气处理并且可以以简单和可靠的方式低成本运行，其避免了当前在液体氧化还原工艺中存在的问题。

为了实现上述目的，本发明脱硫法包括以下步骤：使含有硫化氢和二氧化硫的气体与水或者含有用于脱硫的第一异相催化剂的水溶液接触，以利用二氧化硫来氧化硫化氢，任选在氧化剂存在的条件下进行。

本发明的脱硫法还可以包括以下步骤：在用于第二次脱硫的第二异相催化剂存在下，利用氧化剂氧化来自第一脱硫步骤的未反应硫化氢。

在第一脱硫步骤中的水溶液中的第一异相催化剂可以是来自第二脱硫步骤的第二异相催化剂。

## 附图说明

通过下面结合附图给出的对优选实施方案的说明，本发明的上述和其它目的和特征将变得显而易见，其中：

图 1 举例说明本发明高效脱硫法的流程图；

图 2 表示根据实施例 1 实施的没有催化剂的湿氧化反应的硫去除效率；

图 3 图示说明根据实施例 2 在 Fe/MgO 催化剂存在下实施的本发明方法的硫去除效率；

图 4 说明根据实施例 3 的本发明方法的硫去除效率与硫化氢和二氧化硫之比的函数关系；

图 5 表示根据实施例 4 的本发明方法的硫去除效率与催化剂淤浆浓度的函数关系；

图 6 说明根据实施例 5 的本发明方法的硫去除效率与催化剂淤浆流入速度的函数关系；

图 7 表示根据实施例 6 的本发明方法的硫去除效率与停留时间的函数关系。

### 具体实施方式

本发明的脱硫法在处理废气中是有效的，特别是那些含有  $H_2S$  和  $SO_2$  的废气。本发明方法可用于处理由碳黑制造工艺所产生的含有硫化化合物的气体以及来自炼油厂的 Claus 尾气。

本发明的脱硫法是利用水溶液中的自动氧化反应来同时去除  $H_2S$  和  $SO_2$  的湿氧化过程。与其它传统的脱硫法不同，不需要  $SO_2$  的加氢反应或用于  $H_2S$  分离的胺吸收/解吸过程。

因此，本发明方法简单并且硫回收率惊人得高。

为了解决在利用传统中等温度催化剂的亚露点过程中催化剂失活的问题，在本发明中采用选择性脱硫的湿氧化过程，同时使用廉价和有效的异相催化剂。本发明解决了存在于传统液体氧化还原工艺中的两个问题：即需要注入化学品以控制 pH；以及需要防止在有机金属催化剂的反应过程中的沉淀。

本发明的低温湿自动氧化过程能够同时处理硫化氢和二氧化硫，是一种突破性方法，显著地减少了排放的污染气体的量。

本发明的脱硫法涉及湿自动氧化过程的关键步骤，其中包含在反应气体中的  $SO_2$  用作氧化剂并通过湿过程在室温下与  $H_2S$  连续反应，使得同时去除大多数的  $H_2S$  和  $SO_2$ 。在该步骤之后，来自第一脱硫步骤的残留的未反应  $H_2S$  可以在氧化剂和催化剂的存在下通过湿氧化过程而进一步转化为硫。

下面将参考附图详细说明本发明的优选实施方案。

图 1 中示例性表示了本发明的高效脱硫法。如图 1 所示，在将催化剂淤浆溶液输入到第一反应器之前将其输入到第二反应器中，同时反向供应反应气体，即从第一反应器到第二反应器，反应气体在第二反应器中被排出。在第一和第二反应器中的上述反应过程中仅需要催化剂，不需要化学品或者温度控制装置。也许，需要安装热交换器以在低于  $60^\circ C$  下控制温度

上升, 所述温度上升由反应热或在循环泵或吹风机中产生的热导致。

在第一脱硫步骤中, 将含硫化氢和二氧化硫的气体引入到第一反应器中, 用于与来自第二反应器的催化剂淤浆进行脱硫反应。接着, 经第一反应器的顶部将来自第一脱硫步骤的气体引入到第二反应器中。过滤从第一反应器底部排放的淤浆并对其进行处理: 催化剂的废物处理和过滤废水的废水处理。由本发明方法排放的废水量非常小, 处理每一吨硫产生 1 吨或更少的废水。

在本发明中, 优选反应气体含有比硫化氢更多的二氧化硫, 即氧化剂。

如上所述, 根据需要, 可以通过连续供应水而不是循环催化剂淤浆来实施脱硫反应。也就是说, 可以通过利用水或催化剂淤浆溶液处理反应气体来实施第一脱硫反应。但是, 当使用纯水时, 处理溶液可以是酸性的并且它的乳液形式使得运行变得困难, 尽管处理效率可能更高。因此, 优选将少量的基于碱的催化剂加入水中。可以引入淤浆形式的催化剂以有效分离包括硫的固体和反应溶液, 从而通过催化洗涤来提高反应效率。

用于本发明方法的脱硫步骤中的催化剂是负载在作为载体的碱金属氧化物或碱土金属氧化物之上的作为活性金属的过渡金属或其氧化物, 载体优选  $\text{CaO}$  或  $\text{MgO}$ 。作为活性金属的过渡金属优选选自铁 (Fe)、钼 (Mo)、钒 (V)、钴 (Co)、锰 (Mn)、铜 (Cu) 及其混合物。

负载的活性金属的量为基于载体重量的 0.1 ~ 60wt%, 优选为 0.3 ~ 20wt%。可以使用单独一种的活性金属, 或者使用两种或更多种的混合物。

根据本发明的待脱硫的反应气体是例如温度保持在 130 ~ 220°C 的含有  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{SO}_2$  的常规尾气, 反应器可以是例如催化洗涤器 (catalytic scrubber)、淤浆搅拌反应器或半干式催化填充床反应器。因此, 第一反应器可以是淤浆反应器、固定床反应器或流化反应器以及洗涤器。

而且, 可优选利用填充材料来填充第一反应器以增强气-液接触。填充材料可以是在传统洗涤器中使用的任意材料, 例如 Pall 环。

为了防止硫或催化剂的沉淀, 可以在反应器的底部安装用于搅拌的循环泵。作为替代方案, 可以使用其它直接搅拌装置。

在第一反应器中, 可任选地引入氧化剂, 例如空气、氧、臭氧或过氧化氢。

而且, 优选在第一反应器的底部安装扩散器, 使得含有硫化氢和二氧化硫的反应气体与处理溶液具有有效的气-液接触。

用于第一脱硫步骤中的催化剂淤浆中催化剂的浓度为 0.01~10wt%。第一脱硫步骤可以在 0~100℃下进行, 优选在 5~50℃下进行。

为了提高第一反应器中的第一脱硫步骤的效率, 在第一脱硫步骤之后的脱硫产物可以自己循环回到第一反应器中。

根据本发明, 反应气体中的大多数  $\text{SO}_2$  在第一反应器中通过第一脱硫步骤被去除。一些未反应的  $\text{H}_2\text{S}$  被引入到第二反应器中, 在催化剂的存在下与第二反应器中含有的用于氧化处理的氧化剂反应。

第二反应器优选淤浆反应器或流化床反应器, 但是与第一反应器一样, 也可以使用催化洗涤器。第二反应可以连续或间歇式进行。

参考图 1, 在第二脱硫步骤中, 来自第一反应器的第一脱硫产物被引入到第二反应器中, 以和其中单独引入的催化剂淤浆以及用于氧化处理的氧化气体接触。通过将脱硫的气体从第二反应器顶部排出并回收来自第二反应器底部的脱硫产物, 使其循环回到第二反应器中, 可以改善脱硫效率。

用于第二脱硫步骤中的氧化剂可以是空气、氧、臭氧或过氧化氢。氧化剂气体的分压越高, 硫化物去除效率越好。例如在氧的情况下, 如果供应氧使得其分压一般超过硫化氢和二氧化硫的总流量的当量, 则反应效率高。

当使用氧作为氧化剂时, 第二反应器中用于  $\text{H}_2\text{S}$  的湿氧化反应的催化剂处理能力与氧的分压成 0.6 次方的比例增加。当氧分压等于空气中的分压时, 硫去除能力为  $0.7 \sim 2 \text{g}_{\text{硫}}/\text{g}_{\text{催化剂}}$ , 这取决于催化剂的活性金属组分通常是铁组分的分散。

用于第二脱硫步骤的淤浆中催化剂的浓度为 0.01~30wt%, 优选为 0.05~5wt%。利用本发明的催化过程的氧化反应可以在 0~100℃下进行, 优选在 5~50℃下进行。

根据本发明, 在第二反应器中, 根据处理条件, 可以实现在气体处理中硫化物的最大 99.99% 的转化。

如上所述, 本发明方法是低温湿氧化反应, 并由此避免了在高温脱硫过程中发现的类似运行风险。此外, 本发明方法容易操作, 这是因为与液

体氧化还原反应不同，由于异相催化过程而不需要用于维持 pH 的缓冲溶液。而且，本发明方法可以同时去除硫化氢和二氧化硫并且可以实现对硫的 99%或更高的选择性。本发明的脱硫方法是环境友好的技术，避免了使用化学品并消除了大多数在传统液相氧化反应工艺运行中存在的问题，例如螯合剂的分解和盐的形成。

下文中给出实施例，其目的在于举例说明而不是限制本发明的范围。

### 实施例 1

实施例 1 说明在没有使用催化剂的间歇式湿氧化反应中同时去除硫化氢和二氧化硫的效果。

将 1.5 升水引入到搅拌型反应器中，其中通过位于反应器底部的多孔扩散器引入硫化氢、二氧化硫和空气，使得硫化氢的流量为 10ml/min，二氧化硫的流量为 5ml/min，作为氧化剂的空气的流量为 100ml/min。反应之后，利用气相色谱法分析产物气体，并利用下列等式将结果转换为去除效率。

$$\text{去除效率 (\%)} = \frac{\text{浓度}_{\text{反应气体中}} - \text{浓度}_{\text{产物气体中}}}{\text{浓度}_{\text{反应气体中}}} \times 100$$

图 2 中表示作为反应时间的函数的硫去除效率。在图 2 中，(a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 分别表示当 SO<sub>2</sub> 关闭、SO<sub>2</sub> 打开、H<sub>2</sub>S 关闭、H<sub>2</sub>S 打开以及当氧化剂变成氧时的点。

如图 2 所示，可知当引入二氧化硫时硫化氢的去除效率显著增加。

### 实施例 2

除了在实施例 2 中使用 3g 6wt% 的 Fe/MgO 催化剂之外，重复实施例 1 的程序。将 20g 的 MgO 分散在 200ml 的水中，再将 1N 硝酸铁溶液加入其中，使得 Fe 相对于 MgO 变成 6wt%，然后在 450°C 下干燥并焙烧所得物，由此来制备 6wt% 的 Fe/MgO 催化剂。

结果在图 3 中示出。在图 3 中，(a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 分别表示当 SO<sub>2</sub> 关闭、SO<sub>2</sub> 打开、H<sub>2</sub>S 关闭、H<sub>2</sub>S 打开以及当氧化剂变成氮时的点。

图 3 表明，在使用 Fe/MgO 催化剂的实施例 2 中硫化氢和二氧化硫的各



自去除效率和同时去除效率均大大高于不使用催化剂的实施例 1。在氧化剂变成氮时的 (e) 点之后, 硫化氢和二氧化硫的去除效率逐渐降低。

### 实施例 3

使用 3g 的 6wt% 的 Fe/MgO 催化剂, 除了硫化氢和二氧化硫之间的反应气体比率变为 5:5、5:15 以及 10:5 之外和除了利用空气作为氧化剂同时总气体流量固定在 110ml/min 之外, 重复与实施例 2 中相同的脱硫步骤。

结果, 当二氧化硫的浓度高于硫化氢时硫化氢的去除效率高, 如图 4 所示。这意味着二氧化硫在本发明的脱硫反应中作为氧化剂起着关键的作用。具体地, 当硫化氢和二氧化硫之间的比率为 5:5 或 10:5 时, 在反应开始时观察到去除效率的突然下降, 这表示在本发明的脱硫反应中存在诱导期。

### 实施例 4

在实施例 4 中, 检验在连续流搅拌釜反应器 (CSTR) 中湿氧化反应的硫化氢去除效率。

具体地, 将 1.5 升催化剂淤浆溶液引入 CSTR 中同时将反应气体输入其中, 反应气体的每种组分的流量为: 硫化氢 10ml/min、二氧化硫 5ml/min 以及空气 95ml/min。观测 CSTR 中的去除效率。此时, 催化剂淤浆的浓度变为 0ppm、2000ppm、5000ppm 和 10000ppm, 同时催化剂淤浆的流量固定为 200ml/h。

如图 5 所示, 如在实施例 3 的间歇式脱硫反应中一样, 观察到诱导期。此外, 可以看出, 强度随催化剂浓度的增加而减小, 在一定时间之后硫化氢去除效率维持在一定水平。

### 实施例 5

除了催化剂淤浆的流量变为 100 ml/h、200ml/h 和 300ml/h 之外, 重复实施例 4 的程序。结果如图 6 中所示。

### 实施例 6

除了反应气体的停留时间变化之外, 重复实施例 4 的程序。

如图 7 中所示, 去除效率随停留时间的增加而增加。

### 实施例 7

以图1中所示的方式安装反应器系统。反应气体温度为150℃。H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、蒸汽以及氮的流量分别为20 l/min、10 l/min、500 l/min以及1470 l/min。反应气体中H<sub>2</sub>S和SO<sub>2</sub>的浓度分别为1%和0.5%。

在反应之后，出口处H<sub>2</sub>S和SO<sub>2</sub>的浓度分别为小于3ppm和0.1ppm。也就是说，硫化化合物的去除效率大于99.98%。

#### 参考实施例1

除了反应气体中没有SO<sub>2</sub>而仅含H<sub>2</sub>S之外，以与实施例1中同样的方式供应反应气体。在H<sub>2</sub>S和空气的流量分别为10ml/min和100ml/min下利用各种催化剂组分来测量在湿催化反应中去除的H<sub>2</sub>S的量。催化剂通过在实施例2中所描述的方法来制备。通过测量每g催化剂处理的硫化化合物的量，直到当处理效率达到90%时的点，从而计算催化剂的硫化化合物处理能力。结果在表1中示出。

表1

催化剂	催化剂的硫化化合物处理能力 [g <sub>硫</sub> /g <sub>催化剂</sub> ]
6wt% Fe/MgO	1.3
20wt% Fe/MgO	1.0
6wt% V/MgO	1.1
6wt% Mo/MgO	0.9
6wt%Cu - 6wt% Fe/MgO	0.7
6wt% Mn/MgO	0.7
6wt% Mn - 6wt% Fe/MgO	0.7

从表1可以看出，可以在本发明的脱硫法中使用多种异相催化剂。

虽然已经就优选实施方案说明和描述了本发明，但本领域技术人员应该理解的是，可以进行种种变化和修改，而不偏离如所附权利要求所限定的本发明的精神和范围。

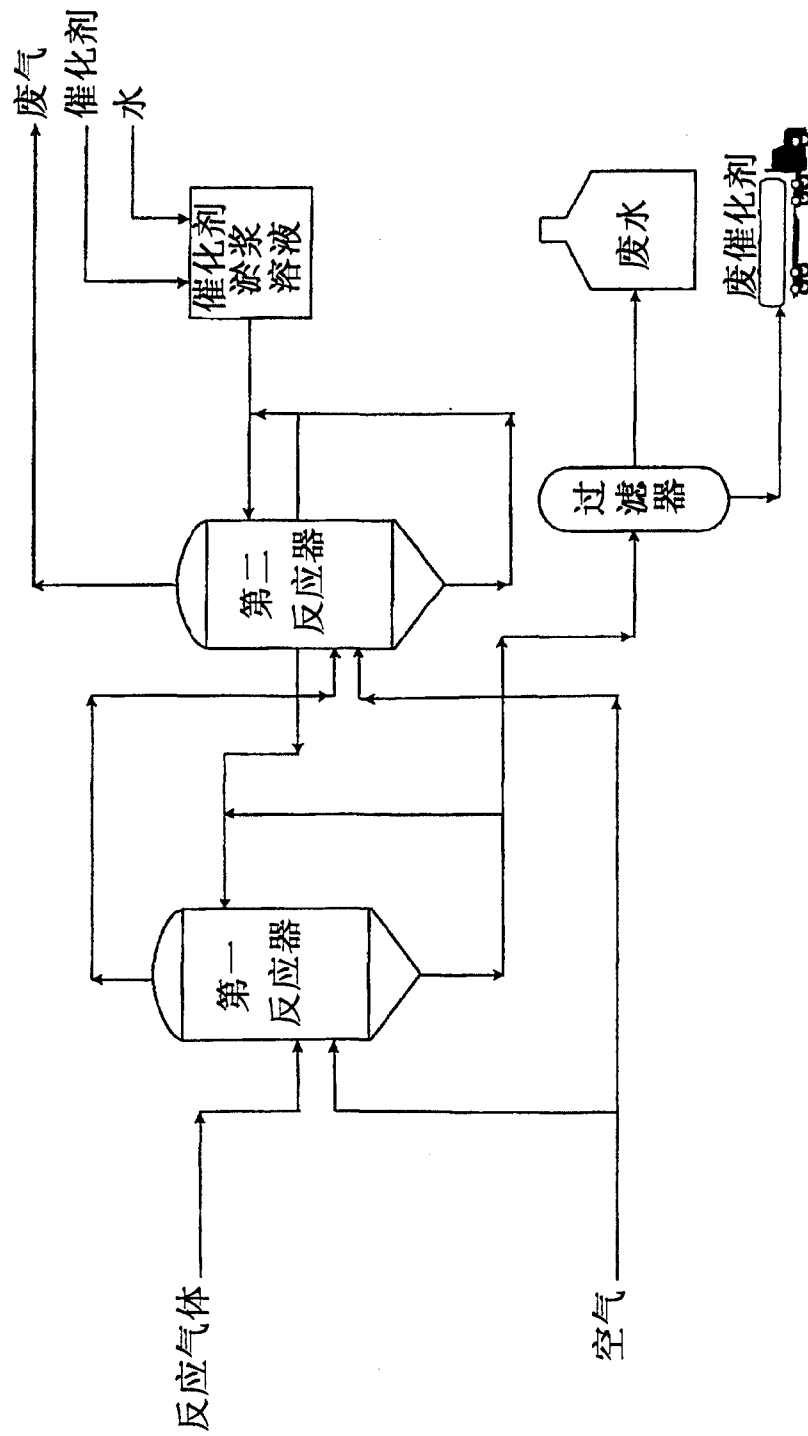


图1

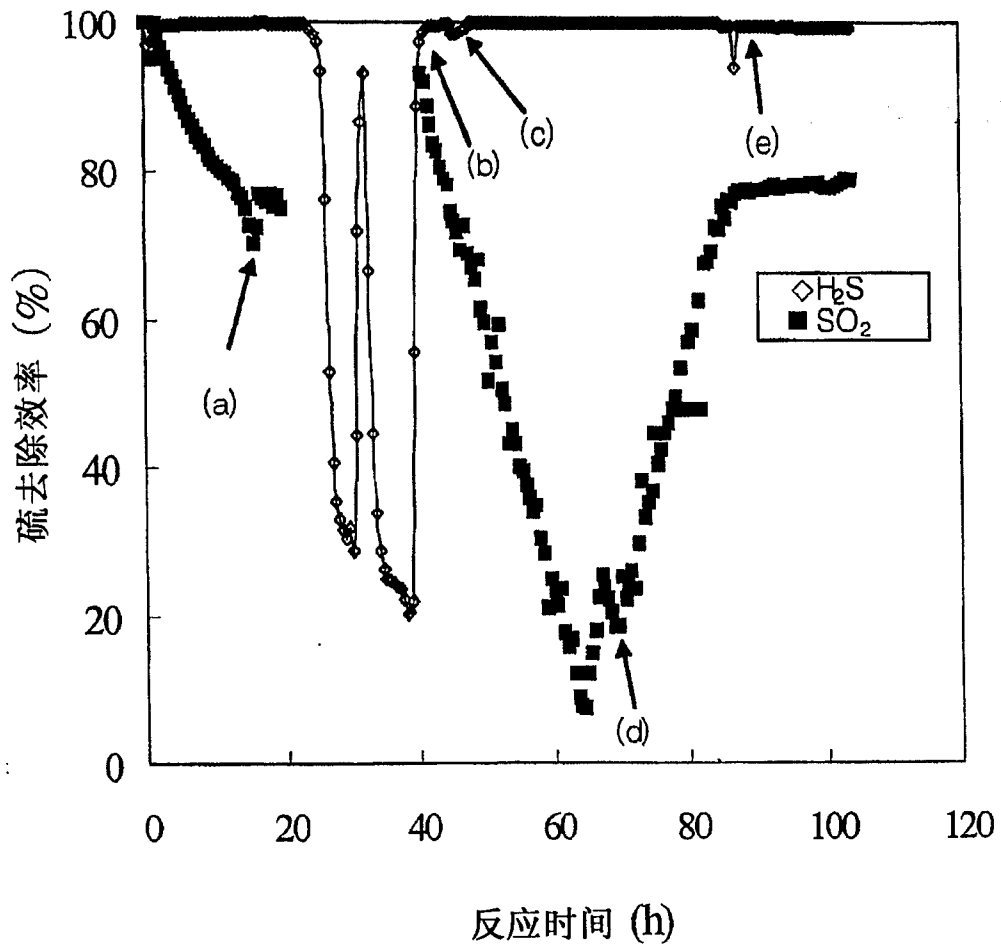


图2

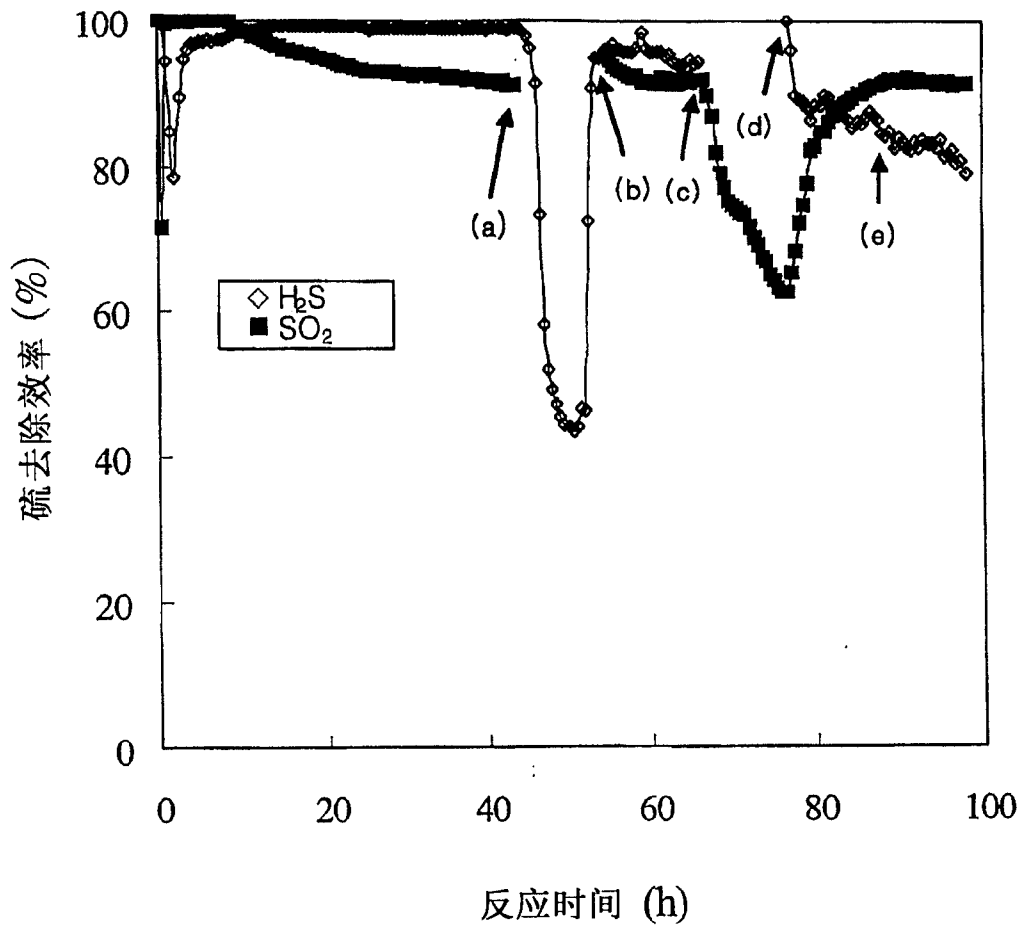


图3

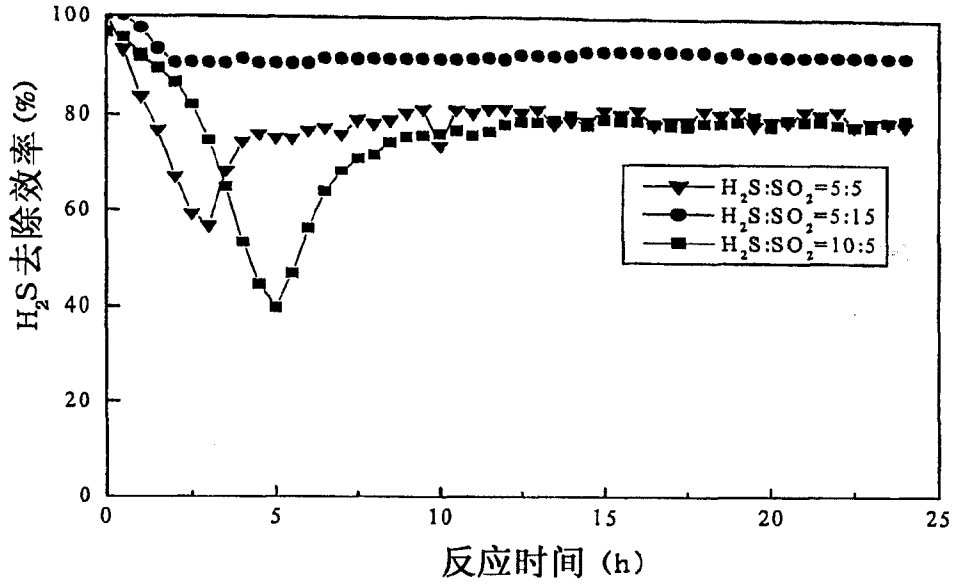


图4

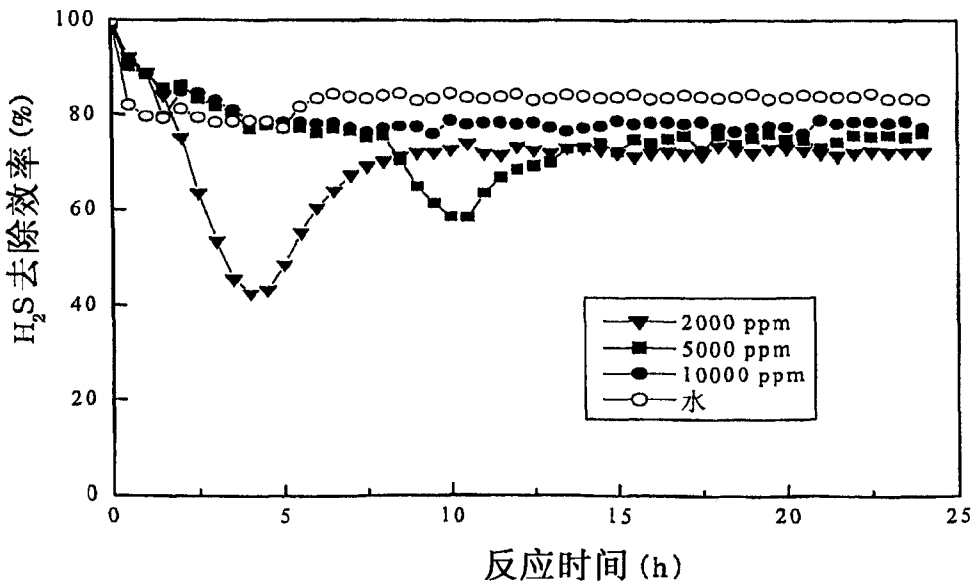


图5

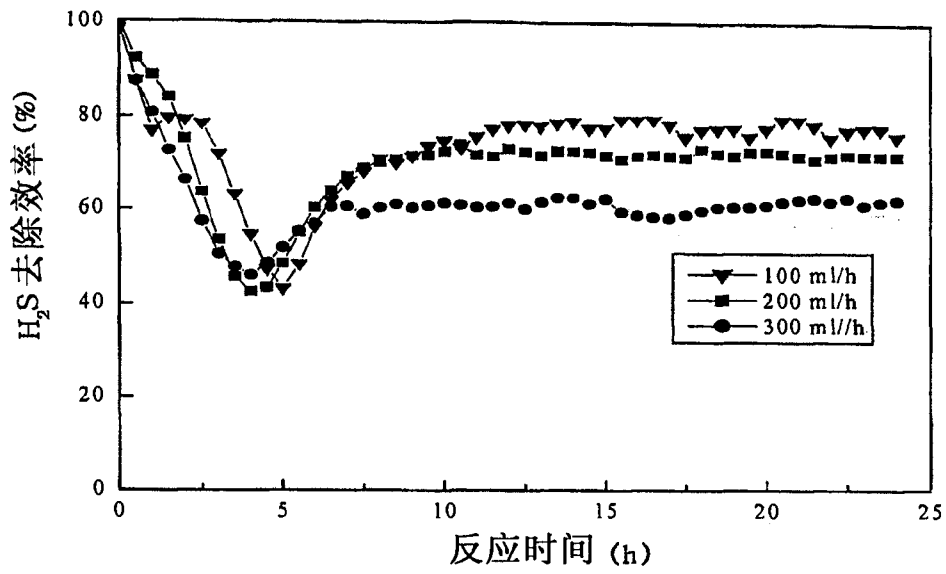


图6

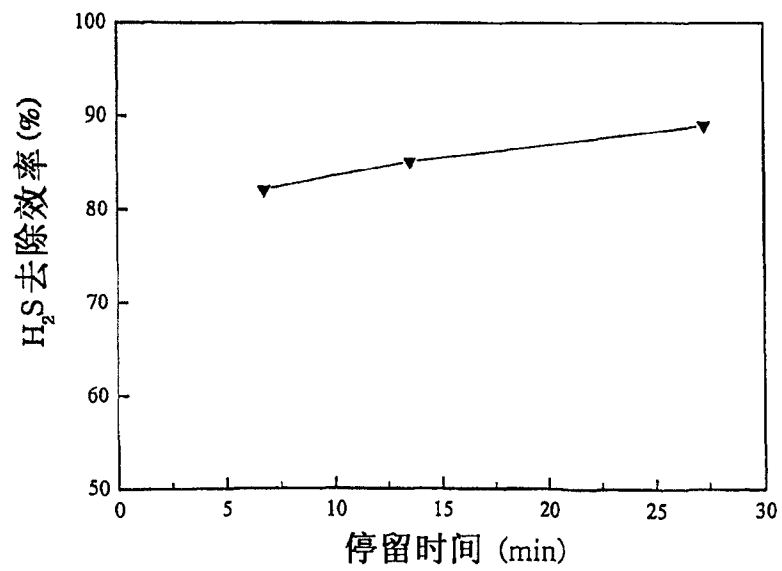


图7