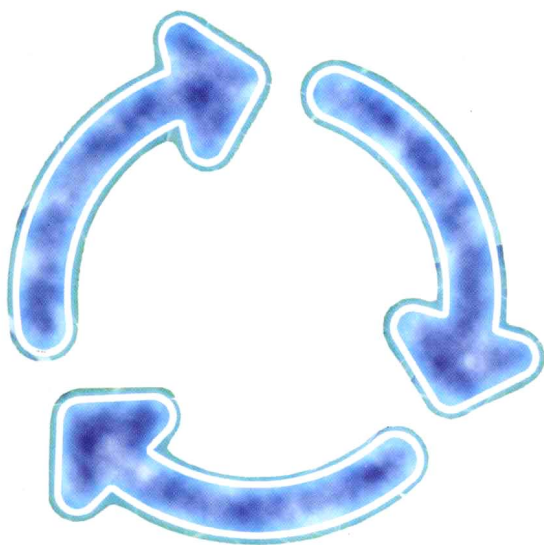


# 黄磷尾气 催化氧化净化技术

王学谦 宁平 著



冶金工业出版社

<http://www.cnmip.com.cn>

# 黄磷尾气催化氧化净化技术

王学谦 宁平 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2009

## 内 容 简 介

本书介绍了黄磷尾气深度净化技术和用于净化催化剂的设计、开发、制备和应用技术,内容包括催化剂配方筛选及催化剂制备,催化剂分析和表征,催化剂评价,催化反应热力学、动力学,催化剂反应机理探讨,催化剂的再生,催化净化工艺优化,数值模拟,以及催化剂工业应用研究等。

本书可供从事化学工程、材料工程以及工业废气治理的环保工程工作的技术人员和高等院校相关专业的师生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

黄磷尾气催化氧化净化技术/王学谦,宁平著. —北京:  
冶金工业出版社, 2009. 2

ISBN 978-7-5024-4777-9

I. 黄… II. ①王… ②宁… III. 黄磷—工业废气—  
废气净化 IV. X701

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 016158 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010) 64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 郭庚辰 美术编辑 张媛媛 版式设计 葛新霞

责任校对 刘倩 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4777-9

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2009 年 2 月第 1 版, 2009 年 2 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 8 印张; 193 千字; 119 页; 1-2000 册

28.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010) 64044283 传真:(010) 64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010) 65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

# 前 言

目前国内外黄磷企业生产黄磷的方法均为电热法。近年来,全球黄磷生产重心已转移到中国,我国黄磷生产能力已经达到 175 万 t/a。随着我国黄磷生产企业的整合和技术进步,单台制磷电炉生产能力的逐步大型化以及黄磷企业产能的扩大,综合利用黄磷尾气这一重要碳一化学资源、保护环境,已成为我国黄磷企业走可持续发展道路所面临的重大课题;解决这一重大课题可以为黄磷尾气综合利用的规模化提供必要条件。黄磷尾气含有高浓度的一氧化碳,多年来一直没有较好地得到利用,其原因主要是尾气中含有较多的杂质(硫、磷、氟等),这些杂质因无成熟的深度净化技术,而长期无法全部利用。

本书根据黄磷尾气的特点,以黄磷尾气深度净化为目标,开发出黄磷尾气多元高效净化催化剂,重点研究了过渡金属氧化物催化剂的吸附性能和净化机理。通过载体选择实验和催化剂制备优化实验,研制了脱磷、硫催化剂配方,研究了制备条件和操作条件对催化剂净化效果的影响;通过再生实验评价了催化剂再生效果;通过催化剂的吸附等温线计算吸附热,通过吸附速率曲线计算活化能,确定了金属氧化物之间相互作用的热力学和动力学条件及其变化规律,确定了主要反应的反应常数;并利用 SEM、BET、XRD、XPS 等表征手段研究了催化微观结构变化及中间产物的生成和变化规律,在此基础上建立了脱磷和脱硫反应过程体系,得出了反应过程的反应机理和对应的化学反应方程。

首先,采用浸渍法改性活性炭吸附净化低浓度的  $\text{PH}_3$  和  $\text{H}_2\text{S}$ ,研究了不同浸渍液改性活性炭吸附净化  $\text{PH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  的性能,研究表明:0.05 mol/L 的浸渍液,80℃和氧含量 0.8% (体积分数)是最佳反应条件。改性后的活性炭用氮气吸附的方法测定其孔结构特征,表明改性减少了空隙率,特别是减少了微孔体积,说明  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$  浸渍对活性炭的改性是有效的, $\text{Cu}(\text{Ac})_2$  改性可以显著增加活性炭对  $\text{PH}_3$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的吸附能力。

在此基础上,研究了吸附过程的热力学和动力学,由吸附热和吸附活化能计算可知,负载金属催化剂对  $\text{PH}_3$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的吸附均以化学吸附为主,且吸附为吸热过程。XRD、XPS 和孔径分布表征分析可以认为,催化剂净化  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{PH}_3$  时,存在于微孔中的  $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$  起了催化作用,使  $\text{PH}_3$  和  $\text{H}_2\text{S}$  迅速氧化成磷的氧化物( $\text{P}_2\text{O}_3$  或  $\text{P}_2\text{O}_5$ )及单质硫,然后沉积吸附在催化剂表面,而磷、硫的氧化物能较强地吸附在催化剂 0.3 ~ 2.0 nm 的微孔中。

催化剂的再生采用空气氧化、水蒸气冲洗、空气干燥三步再生方法,可以获

得较好的再生效果,同时避免了二次污染。

最后,通过现场实验用实际黄磷尾气对催化剂进行了现场评价。现场实验表明,催化剂净化黄磷尾气时,100h内各种杂质的总含量都低于 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 。

本书对黄磷尾气深度净化的研究,与传统方法相比取得了突破性的进展,研究表明:催化氧化工艺可以有效地净化黄磷尾气,突破传统工艺的限制,使净化后尾气中的磷化氢含量低于 $1\text{mg}/\text{m}^3$ ,硫化氢含量低于 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 、氟化氢含量低于 $1\text{mg}/\text{m}^3$ ,达到碳一化工对原料气的要求;催化氧化的方法能够同时有效地脱磷、脱硫及脱氟,整个工艺简捷、高效;经工业应用检验表明,催化剂使用寿命长(大于500h),性能优越;几种杂质含量均低于 $1\text{mg}/\text{m}^3$ ,稳定性高,抗毒性强;开发出具有低温起活特性的高效净化催化剂。与此同时,在以下几个方面取得了创新性成果:(1)黄磷尾气净化催化剂为新型选择性催化剂,失效后的催化剂容易再生,可重复使用;(2)一步法同时深度净化黄磷尾气中磷、硫等杂质,解决了黄磷尾气的多元高效净化困难的问题;(3)净化过程在低温、微氧的温和条件下进行,且CO不被氧化。研究成果为黄磷尾气的综合利用提供了充分条件和理论基础。

本书是国家科技部高技术研究发展计划(863计划)“黄磷尾气催化氧化净化系列催化剂开发研究”(课题编号:2004AA649040)、国家自然科学基金资助“黄磷尾气磷硫催化氧化净化新技术及理论研究”(课题编号:50368002)、国家自然科学基金“低温微氧条件下的密闭电石炉尾气净化新技术及理论研究”(课题编号:50708044)、国家发改委西部专项“20000t/a黄磷尾气净化制取甲醇”、云南省自然科学基金“黄磷尾气三元催化新技术及理论研究”(课题编号:2002E0009Q)和云南省教育厅科学研究基金项目“黄磷尾气三元催化新技术及理论研究”(课题编号:02QY104)资助项目的研究成果之一,在此对国家科技部、国家发改委、国家自然科学基金委、云南省科技厅、云南省教育厅的大力支持,对昆明理工大学环境科学与工程学院、云南江磷集团、云南昆阳磷肥厂的同仁以及课题组成员对本书出版的鼎力支持和帮助,表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,时间仓促,书中不妥之处,敬请读者批评指正。

编 者  
2008年8月

# 目 录

<b>1 绪论</b> .....	1
1.1 引言 .....	1
1.1.1 黄磷尾气的产生及存在问题 .....	1
1.1.2 研究意义和研究目的 .....	2
1.2 国内外研究现状与发展趋势 .....	4
1.2.1 国内外研究现状 .....	4
1.2.2 黄磷尾气净化方法综述 .....	6
1.2.3 发展趋势 .....	15
1.3 本书主要研究内容及实施方案 .....	16
1.3.1 催化剂配方筛选与工艺优化 .....	16
1.3.2 催化剂分析和表征 .....	16
1.3.3 催化剂性能评价 .....	16
1.3.4 反应热力学、动力学研究 .....	17
1.3.5 催化剂反应机理探讨 .....	17
1.3.6 催化剂的再生 .....	17
1.3.7 CO 原料气分析 .....	17
1.3.8 催化剂性能现场测试 .....	17
<b>2 催化剂载体的筛选</b> .....	19
2.1 实验装置及方法 .....	19
2.1.1 实验材料 .....	19
2.1.2 实验装置 .....	19
2.1.3 实验方法 .....	19
2.2 实验结果及分析 .....	20
2.2.1 脱硫催化剂载体选择 .....	21
2.2.2 脱磷催化剂载体选择 .....	21
2.2.3 催化剂载体的孔结构分布 .....	21
2.3 小结 .....	22
<b>3 负载酸碱催化剂</b> .....	23
3.1 脱磷催化剂 .....	23
3.1.1 实验方法 .....	23

---

3.1.2 实验结果与讨论·····	23
3.2 脱硫催化剂·····	27
3.2.1 实验方法·····	27
3.2.2 实验结果与讨论·····	27
3.3 小结·····	32
<b>4 负载金属催化剂·····</b>	<b>33</b>
4.1 实验装置及方法·····	33
4.1.1 实验材料·····	33
4.1.2 实验装置·····	33
4.2 实验结果与讨论·····	33
4.2.1 金属氧化物配方筛选·····	33
4.2.2 操作条件的影响·····	41
4.2.3 催化剂再生实验研究·····	43
4.2.4 反应热力学·····	47
4.2.5 反应动力学·····	55
4.3 小结·····	70
<b>5 催化剂表征与机理研究·····</b>	<b>71</b>
5.1 引言·····	71
5.2 实验部分·····	71
5.2.1 实验方法·····	71
5.2.2 催化剂样品·····	71
5.3 实验结果与讨论·····	72
5.3.1 扫描电镜(SEM)·····	72
5.3.2 低温氮吸附·····	74
5.3.3 X射线衍射(XRD)·····	77
5.3.4 X射线光电子能谱(XPS)·····	79
5.4 催化剂催化氧化机理·····	86
5.4.1 脱硫机理·····	86
5.4.2 脱磷机理·····	87
<b>6 催化剂生产关键技术及催化剂应用检验·····</b>	<b>90</b>
6.1 催化剂生产关键技术和装备研究·····	90
6.1.1 催化剂改性设备·····	90
6.1.2 催化剂活化设备·····	91
6.2 现场实际气体小试检验·····	94
6.2.1 试验装置及方法·····	94
6.2.2 试验结果及讨论·····	95

---

6.2.3 系列催化剂开发 .....	98
6.3 昆阳磷肥厂中试应用检验 .....	100
6.3.1 中试工艺流程简述 .....	100
6.3.2 碱吸收单元中试结果 .....	102
6.3.3 催化氧化单元中试结果 .....	102
6.3.4 催化剂的再生 .....	103
6.4 江磷集团中试应用检验 .....	106
6.4.1 实验流程和黄磷尾气的成分分析 .....	106
6.4.2 实验结果 .....	106
6.5 四川省投资公司 5000m <sup>3</sup> /h(标态)黄磷尾气净化产业化工程 .....	109
6.6 小结 .....	109
7 结论 .....	111
参考文献 .....	112



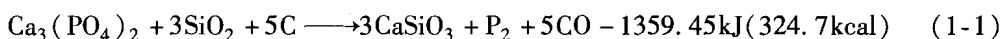
# 1 绪 论

## 1.1 引言

### 1.1.1 黄磷尾气的产生及存在问题

CO 是主要的大气污染物之一。排放 CO 的天然来源有：火山爆发、天然气、森林火灾、海洋中生物的作用、叶绿素的分解以及上层大气中甲烷的光化学氧化和 CO<sub>2</sub> 的光分解等。CO 的人为来源主要是含碳物质的不完全燃烧，如炼油厂尾气、炼铁高炉废气、黄磷炉尾气（CO 含量 90% 左右）、天然气部分氧化尾气、炼钢转炉烟气（CO 含量 60% 左右）、密封电石炉气、合成氨铜洗池放气（CO 含量 65% ~ 80% 左右）、炭黑炉尾气等。据报道，人类每年消耗的能源中煤、石油、天然气占 95%。在煤、石油、天然气三大资源的利用过程中均产生大量的 CO 尾气。城市中大量汽车的排放尾气也是大气中 CO 的重要污染源，这种情况在发达国家尤其严重。

从天然磷酸盐中提炼磷元素的过程中产生的尾气称为黄磷尾气。根据热量来源的不同，黄磷制取一般有电炉法和高炉法。两种方法原理基本相同，本节主要介绍普遍采用的电炉法制磷工艺。该方法是将磷矿石（Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>）、硅石（SiO<sub>2</sub>）和焦炭（C）按照一定比例混合，加热熔融，在 1300 ~ 1500℃ 的温度范围内，使磷元素升华释放出来，其反应方程式如下：



例如昆阳磷肥厂有两座黄磷电炉，采用的是“一炉、三槽”工艺流程，见图 1-1。反应生成的磷蒸气随炉气进入三个串联的冷凝塔，用水进行气液接触，将炉气中的磷冷凝下来，进入受磷槽，同时也将炉气中的氟冷凝下来，剩余的炉气称为磷炉尾气，其主要成分是 CO。

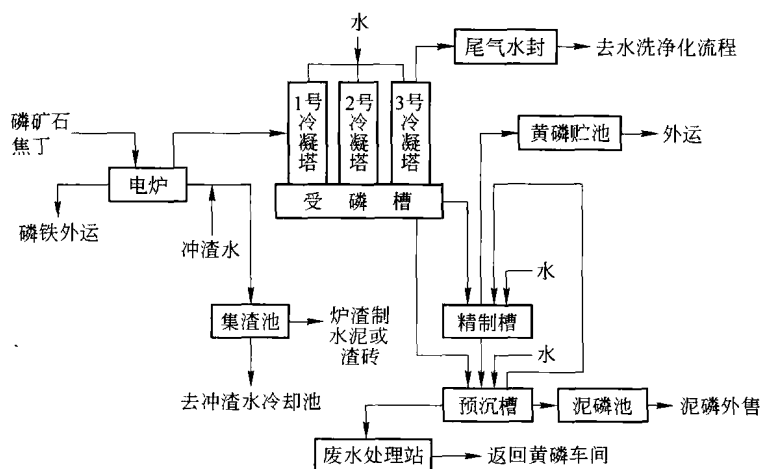


图 1-1 黄磷生产工艺流程图示意图

黄磷尾气除富含 CO 外,主要含有磷、硫、砷、氟等杂质,其中砷和氟通过水洗和碱洗很容易除去。磷主要以  $\text{PH}_3$  形式存在,硫主要以  $\text{H}_2\text{S}$  形式存在。黄磷尾气是一种十分宝贵的二次资源,其成分如表 1-1 所示。

表 1-1 黄磷尾气的典型组成

成 分	含 量	成 分	含 量
CO	85% ~ 95%	$\text{H}_2\text{O}$	约 5%
$\text{CO}_2$	1% ~ 4%	$\text{H}_2\text{S}$	800 ~ 1100 $\text{mg}/\text{m}^3$
$\text{O}_2$	约 1%	$\text{PH}_3$	500 ~ 1100 $\text{mg}/\text{m}^3$
$\text{H}_2$	1% ~ 8%	HF	约 1000 $\text{mg}/\text{m}^3$
$\text{CH}_4$	约 0.3%	$\text{AsH}_3$	70 ~ 80 $\text{mg}/\text{m}^3$
$\text{N}_2$	2% ~ 5%		

黄磷尾气中 CO 浓度高达 85% 以上,完全可作为优质燃料和碳—化工产品的原料气使用。但黄磷尾气含有 P、S、F 等有害杂质,会引起各种工业催化剂,特别是钨、铈、钨等贵金属催化剂中毒失活。而且,黄磷尾气中存在  $\text{PH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、HF 等杂质,去除十分困难。一般的净化工艺只能达到 100 ~ 300  $\text{mg}/\text{m}^3$  (标态)的净化水平,使黄磷尾气的深度净化成为长期以来制约黄磷尾气回收与综合利用的瓶颈问题。由于现有技术对  $\text{PH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、HF 的净化效率低,大量黄磷尾气既不能用作锅炉燃料,更远远不能达到碳—化工产品合成气的要求,只能部分(约 20%)作为原料,烘干使用,大部分气体点火放散。燃烧后的气体直接排入大气,造成极大的资源浪费和环境污染。因此,黄磷尾气中  $\text{PH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  的深度净化是关系到我国磷化工行业可持续发展的重大科技难题。

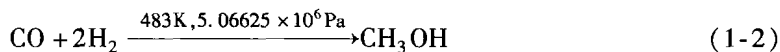
### 1.1.2 研究意义和研究目的

磷化工是云、贵、川、鄂等省的重要支柱产业,目前我国黄磷生产企业已有 130 多家,全国黄磷生产能力 175 万 t/a,产量 74 万 t/a。黄磷尾气也成为这些省份的主要大气污染源,同时又是不可多得的二次资源。以云南为例,全省共有大小黄磷电炉 100 多座,到 2006 年,云南省的生产能力为 80 万 t/a、产量 29 万 t/a,分别占到全国的 46% 和 40%。理论上每生产 1t 黄磷可副产含 85% ~ 95% 的一氧化碳 2500 ~ 3000  $\text{m}^3$  (标态),按此计算,云南省黄磷电炉每年至少可产生纯 CO 9.56 亿  $\text{m}^3$  (标态),折合  $\text{CO}_2$  排放量 188 万 t/a。若将这些富含 CO 的黄磷尾气净化后用于生产碳—化工产品,仅云南省每年就可创造产值 110 亿元人民币,并且每年可减少 1820t 磷、1271t 硫的排放量。

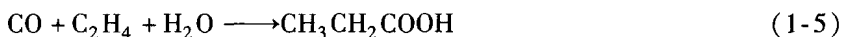
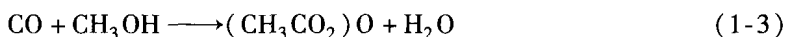
目前对 CO 尾气的治理主要有火炬燃烧、除尘后作燃料及除尘净化分离出高浓度的 CO 三种方法。前两种方法都是将 CO 转化为  $\text{CO}_2$  排放大气,没有从根本上解决大气污染的问题,而且对 CO 资源是极大的浪费。第三种方法既防治了 CO、 $\text{CO}_2$  对大气的污染,又使 CO 尾气中的 CO 变废为宝,促进碳—( $\text{C}_1$ )化工的发展。

从 20 世纪 80 年代以来,世界各国竞相开发新的碳—化工合成技术,该领域发展迅速,我国也有较大发展。碳—化工是由煤、天然气来制造合成气( $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ )或由工业生产副产的甲醇和高纯度 CO 等为原料,在不同的催化剂和工艺条件下,进行羰基反应(如羰基合成、罗兰反应、雷佩反应、费—托合成等),合成醇、酸、酯等各类重要有机化工产品,如:

(1) CO 与氢气在催化剂作用下合成甲醇:



(2) CO 与烯烃或其他有机物在不同温度、压力条件和催化剂作用下发生羰化反应,生成醛、醇、酸、酯等,例如:



由此可以看出,高纯度、高浓度 CO 是一种重要的化工原料。它是生产醋酸、多碳酸盐的主要原料,也是现代工业中碳一化工的重要基础原料气之一,用它可生产多种化学品,如图 1-2 所示。

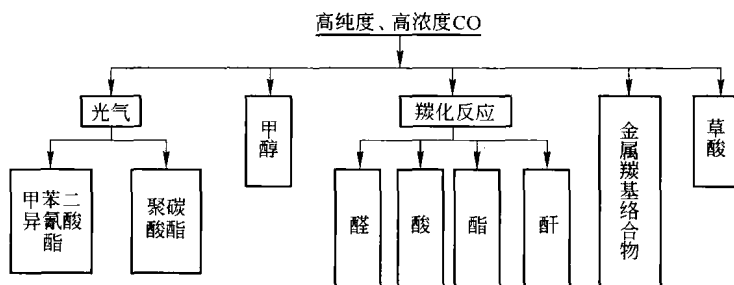


图 1-2 高纯度、高浓度 CO 的应用

通过这些化学品又可以生产光盘、胶片、过滤嘴、医药、农药、食品添加剂、化纤、皮革、特种橡胶、密封泡沫塑料及高级涂料等产品,由此可见,高纯度、高浓度 CO 用途非常广泛。

碳一化工对原料纯度要求很高,而这些原料的纯度、产率及收率均与 CO 浓度的高低有密切关系,因此对基础原料气 CO 的浓度要求也很高。在当前能源紧张、化工原料短缺,特别是石油资源消耗速度加快的情况下,世界各国对高纯度 CO 的需求不断增加。寻求一种高效、经济地分离提纯方法来回收利用生产排放废气中的 CO,使其成为碳一化工的廉价原料,已成为合理使用资源、消除三废、变废为宝的重要课题。

在去除黄磷尾气中的  $\text{PH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  杂质时,出于安全和节能考虑,尾气系统中氧含量不宜超过 1%,气体温度应在  $100^\circ\text{C}$  以下。在低温(低于  $100^\circ\text{C}$ )、微氧(不补氧)条件下,昆明理工大学在利用催化剂催化氧化净化黄磷尾气中的  $\text{PH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  方面,取得了一定的成果,尤其是在黄磷尾气催化氧化净化技术方面,处于国内领先地位,但在低温微氧系列催化剂的开发上仍未形成系列催化剂产品。因此,有必要根据碳一化工生产的不同要求,开发黄磷尾气的净化催化剂,使黄磷尾气的处理和利用力求做到技术上先进可靠,经济上合理可行。本书拟开发的黄磷尾气多元催化剂,采用此催化剂净化处理后的黄磷尾气中,各种杂质含量均低于  $1\text{mg}/\text{m}^3$ (标态)。此高纯气体可用于生产乙二醇、甲酸甲酯、草酸二甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二苯酯、丙烯酸甲酯等高附加值化工产品。因此,本书的研发内容对碳一化工及羰基合成工业的发展具有十分重要的意义。

本书以深度净化黄磷尾气、生产高品质的碳一化工原料气为主要目标,同时回收黄

磷尾气中磷和硫,以促进我国磷化工行业清洁生产及资源回收利用,使黄磷尾气综合利用形成我国磷化工行业新的经济增长点,并确保磷化工行业的可持续发展。预期达到的目的如下:

开发出三种系列催化剂,催化氧化净化后的黄磷尾气中,三种系列各种杂质含量分别低于  $20\text{mg}/\text{m}^3$  (标态)、 $10\text{mg}/\text{m}^3$  (标态)、 $1\text{mg}/\text{m}^3$  (标态),分别满足锅炉燃料气要求(杂质含量低于  $20\text{mg}/\text{m}^3$  (标态));草酸、甲酸、二甲醚、乙醇、合成汽油等化工产品原料气要求(杂质含量低于  $10\text{mg}/\text{m}^3$  (标态));以及乙二醇、甲酸甲酯、草酸二甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二苯酯、丙烯酸甲酯等高附加值化工产品合成气要求(杂质含量低于  $1\text{mg}/\text{m}^3$  (标态))。具体目标如下:

(1)针对高、中、低三种净化标准要求,研制开发与之相对应的系列催化剂及其制备工艺;

(2)催化剂可重复再生使用。在保持性能基本稳定的条件下,可再生次数超过 20 次。再生过程中可回收硫磺副产品和纯度为 20% 以上的磷酸副产品;

(3)建立黄磷尾气低温微氧催化氧化净化理论,为系列催化剂的设计、研制、生产和应用提供新的基础理论依据。

## 1.2 国内外研究现状与发展趋势

### 1.2.1 国内外研究现状

黄磷尾气除富含 CO 外,主要含有磷、硫、砷、氟等杂质,其中砷和氟通过水洗和碱洗很容易除去。磷主要以  $\text{PH}_3$  形式存在,含量分别为  $\text{PH}_3$   $500 \sim 1100\text{mg}/\text{m}^3$  (标态),硫主要以  $\text{H}_2\text{S}$  形式存在,含量为  $800 \sim 1100\text{mg}/\text{m}^3$  (标态)。由于黄磷尾气中的磷、硫难以高效净化,只能作为磷泥蒸馏以及磷矿和焦炭干燥时的低级燃料使用。目前黄磷尾气的利用率仅为 20% ~ 25%,多余气体点火放空,对环境造成极大污染。由于尾气中一氧化碳资源没有得到合理利用,造成黄磷生产能耗大、成本高,已成为制约磷化工发展的主要因素。黄磷尾气若能去除容易使 CO 羰基合成催化剂中毒的磷、硫等主要杂质,使净化后的产品气中硫、磷等杂质低于  $10\text{mg}/\text{m}^3$  (标态),则可成为十分宝贵的碳—化工原料气和锅炉燃气,使黄磷尾气资源化成为可能。

近年来,由于工业发展的需要,羰基合成的有机化学品种类不断增加,对一氧化碳分离提纯提出了更高的要求。为了从黄磷尾气净化技术中寻求一种经济高效的分离提纯技术,国内外都进行了一系列研究,并进行了相关报道。但以往研究中黄磷尾气净化方法及净化对象较为单一。至今为止,采用催化氧化法净化黄磷尾气,尤其是同时去除  $\text{PH}_3$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的催化氧化技术在国内外均未见公开报道。昆明理工大学前期虽然对  $\text{PH}_3$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的催化氧化技术已有开发研究,但在配套的系列催化剂研制开发和产业化方面存在一些问题尚未解决:

(1)碳—化工对 CO 产品气纯净度的要求不断提高,需进一步针对黄磷尾气特性,开发高活性、高选择性、高稳定性的一步脱除黄磷尾气中的磷、硫杂质的系列催化剂,以不断满足市场需要。

(2)随着市场需求的扩大,黄磷尾气系列催化剂的制作工艺及技术必须不断完善和提高,才能满足市场的批量需要。

(3)在新的反应体系中,催化剂中的过渡金属、反应产物相互作用的热力学和动力学条件及其变化规律,量化或半量化的确定部分重要反应的反应常数等理论问题还有待深入研究。

(4)催化剂的再生方法和再生条件,以及相应的磷、硫回收工艺技术等,都还应进一步优化和完善,以提高再生效率和磷、硫资源的回收率。

目前,黄磷尾气的治理与利用主要有三种方法:(1)火炬直接燃烧;(2)除尘后作为燃料;(3)将尾气净化提浓得到高纯的一氧化碳气体进行羰基合成。采用火炬直接燃烧、除尘后作为燃料,其结果都是将一氧化碳转化为二氧化碳,且有大量硫、磷氧化物排入大气,影响环境空气质量。除尘后作为燃料的方法虽然回收一定热量,但CO只是作为初级燃料使用,产生CO<sub>2</sub>温室气体,并没有从根本上解决大气污染问题,而且对宝贵的一氧化碳资源也是极大的浪费。只有将尾气净化提浓得到高纯的一氧化碳气体进行羰基合成,生产碳一化工产品的方法既防治了一氧化碳、二氧化碳对大气的污染,又使黄磷尾气中高浓度的一氧化碳变废为宝,不仅促进了碳一化工的发展,同时为磷化工企业带来了额外的经济收益,是黄磷尾气净化技术的发展方向。

有关黄磷尾气的净化与综合利用的研究国内外已有一些相关报道。国外SHAKIROV用液相催化氧化法净化黄磷尾气<sup>[1]</sup>,对含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 900~1400mg/m<sup>3</sup>(标态)、PH<sub>3</sub> 100~400mg/m<sup>3</sup>(标态)、F 40~60mg/m<sup>3</sup>(标态)和P<sub>4</sub> 300~400mg/m<sup>3</sup>(标态)的废气,采用含锰氧化物和硫酸铜的磷灰石悬浮液吸收净化,并将用过的吸收液做成肥料;用该法净化黄磷尾气由于受到溶解氧的限制,难以充分利用黄磷尾气中的微量氧,即使在补氧的条件下,磷、硫总氧化率均不超过94%、净化效率低于90%。而若在氧化过程中补氧,不仅给尾气回收带来极大的安全隐患,也给操作控制增加了困难。KOVERYA用硫酸铜溶液洗涤黄磷尾气<sup>[2]</sup>,P<sub>4</sub>、PH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的除去率分别为97%、97%、99%、83%,净化后的废气用作燃料。国内贵阳熊心诚等人以黄磷尾气为热源,从泥磷中回收黄磷;云南威磷化工总厂将黄磷尾气净化回收用作三聚磷酸钠干燥、聚合工序的热源燃料<sup>[3]</sup>;四川天一科技有限公司用变温和变压吸附从黄磷尾气中回收一氧化碳<sup>[4]</sup>;贵州省开阳县双流乡乡镇企业开发公司用变压吸附气体分离技术净化分离黄磷尾气、获碳一化工原料气,经CO羰基合成甲酸甲酯,用甲酸甲酯水解技术生产甲酸<sup>[5]</sup>;华中科技大学化学系采用活性炭固定床层吸附法除黄磷尾气中的磷,除磷效果好,但存在活性炭对磷化合物的吸附力太强,解吸再生十分困难的问题;为解决活性炭失效快的问题,又进行了以次氯酸钠为氧化剂、氧化脱除黄磷尾气中的硫、磷杂质的研究<sup>[6]</sup>;武汉化工原料厂用多磺基酞菁钴作催化剂代替固定床层活性炭和液碱洗涤脱除黄磷尾气中的硫,以此净化的黄磷尾气为原料气生产草酸<sup>[7]</sup>;哈尔滨化工总厂和石家庄黄磷厂进行了用水洗、碱洗工艺除去黄磷尾气中的磷、灰尘及其他气体后回收合成制草酸的应用研究<sup>[7]</sup>;西南化工研究院针对常用的黄磷尾气水洗、碱洗、高压水洗的净化工艺存在的问题,提出了采用水洗、变温吸附脱磷、变压吸附脱碳、脱硫的工艺,而对含硫较高的黄磷尾气则采用水洗、变温吸附脱磷,二次变压吸附分别脱硫、脱碳的工艺,净化过程中气体需加热至较高温度并补充1%的氧气,升温及空气的加入增加了煤气系统的危险,降低了产品气质量<sup>[8]</sup>。

现有净化工艺存在的主要问题为:(1)净化效率低。净化后的产品气远远不能满足锅炉燃料和制取高附加值碳一化工产品对原料气的要求。(2)系统安全性差、产品气质量低,

尤其在吸附工艺中,为了提高净化效率必须补氧,不但降低了产品气质量,也给尾气系统安全带来了隐患。(3)能耗大。对于水洗、碱洗工艺,若要达到深度净化程度,能耗将成倍增加。(4)二次污染严重。吸附剂的再生带来的二次污染问题尚待解决。(5)资源浪费。由于净化效率低和副产物难以回收,黄磷尾气目前只能部分(约 25%)作为初级燃料使用,绝大部分直接燃烧后排放,磷、硫不能回收,造成 CO、P、S 资源的严重浪费。

从提高净化效率、保障系统安全、降低能耗、回收资源和避免二次污染的角度考虑,黄磷尾气净化适宜在低温、微氧、催化氧化的条件下进行。与此同时,失效催化剂的再生和副产品的回收都应比较容易实现。1998 年以来,昆明理工大学对黄磷尾气催化氧化净化技术进行过系统研究,利用黄磷尾气中氧气过剩系数为 18 以上的特点,从安全出发,首次在不补氧的条件下对低温微氧催化剂进行了开发研究,并申请了发明专利(《黄磷尾气固定床催化氧化净化的方法》,专利授权号:ZL02113667. X),有望实现黄磷尾气的深度净化。

本书重在发挥催化氧化技术在气体净化方面工艺流程简单、操作运行稳定、操作成本低的技术优势,在学术观点、技术工艺路线等方面都具有较大创新。本书将在前期工作的基础上,深入研究催化剂配方和制备工艺,以及系统的匹配技术、先进的测试方法和催化剂生产关键技术及装备,使创新成果不仅具有理论意义,而且也具备可以实现产业化的实际价值。

综上所述,本书拟开展的研究除本课题组已申请的相关专利和发表的相关文章外,未见其他相关的公开报道。实践证明,常规的方法已不能解决黄磷尾气深度净化问题,而深度净化目前最经济有效的方法只有固定床催化氧化净化法。但面对一个呈低温微氧状态的全新反应体系和碳一化工原料气标准不断变化的形势,必须构建新的低温微氧催化氧化反应理论体系,并在此理论指导下,开发黄磷尾气的气固相催化氧化净化系列催化剂。本书以此为背景,系统研究脱磷、脱硫反应过程中的反应机理、催化过程及活性物质分布对脱磷、脱硫性能的影响规律等基础理论问题;在理论研究的基础上,深入研究黄磷尾气催化氧化催化剂的制备工艺、催化机理、催化剂再生反应机理、再生方法和工艺条件等应用基础问题,为黄磷尾气系列催化剂的开发与制备提供新的理论及应用依据,为向产业化转化奠定坚实的理论和基础。

## 1.2.2 黄磷尾气净化方法综述

### 1.2.2.1 引言

黄磷是工业生产的重要原料,由黄磷制成的中间产品广泛用于化肥、医药试剂、洗涤剂、食品添加剂、防火剂等工业生产,黄磷也是国防工业的重要原料。现代工业生产黄磷一般可分为电炉法、高炉法。电炉法与高炉法相比,具有更高的经济效益和更成熟的工业技术,因而得到广泛使用,尤其是在西南地区,电力资源丰富,电炉法制磷更是得到飞速发展。

磷化工是云、贵、川、鄂等省的重要支柱产业,黄磷尾气也成为这些省份的主要大气污染源,同时又是不可多得的二次资源。

随着碳一化工技术的飞速发展,尤其是在一氧化碳羰基合成技术方面所获得的进展,利用 CO 制造甲酸甲酯、二甲醚、醋酸、甲醇、碳酸二甲酯等各种极有经济价值的有机化合物已成为可能,已开发出可替代传统工艺的绿色合成工艺。如能利用含一氧化碳近 90% 的黄磷

尾气通过净化后合成碳—化工产品,既可避免环境污染,又可以降低黄磷生产成本,改变目前黄磷生产因成本过高,在市场上竞争无力的状况。

### 1.2.2.2 黄磷尾气中 $H_2S/PH_3$ 单一气体净化方法

#### A $H_2S$ 气体净化方法

根据净化方法的特点,可把净化含硫化氢废气的方法分为:(1)吸收法:物理溶剂吸收,化学溶剂吸收;(2)吸附法:可再生的吸附剂吸附,不可再生的吸附剂;(3)氧化法:干法氧化,湿法氧化;(4)分解法:热分解,微波技术分解;(5)生物法:生物过滤法。本节仅对吸附法脱除  $H_2S$  研究进展进行重点综述。

吸附法是利用某些多孔物质的吸附性能净化气体的方法,常用于处理  $H_2S$  含量较低的气体。目前国内外使用比较广泛的干法脱硫剂性能和操作条件比较见表 1-2<sup>[9]</sup>。

表 1-2 几种干法脱硫的比较

脱硫方法	活性炭	氧化铁	氧化锌	锰矿	钴钼催化加氢
能脱除组分	$H_2S$ RSH	$H_2S$ RSH	$H_2S$ RSH	$H_2S$ RSH	$C_4H_4S$ $CS_2$
	$CS_2$ COS	COS	$CS_2$ COS	$CS_2$ COS	RSH COS
出口硫/ $mg \cdot m^{-3}$	<1.4	<1.4	<1.4	<4.2	<1.4
脱硫温度/ $^{\circ}C$	常温	300~400	350~400	400	350~430
操作压力/MPa	0~3.0	0~3.0	0~5.0	0~2.0	0.7~7.0
空速/ $h^{-1}$	400	400	400	1000	500~1500
再生条件	蒸汽再生	蒸汽再生	不再生	不再生	结炭后可再生
杂质影响	影响效率	影响平衡	影响硫容	影响硫容	影响活性,氨有毒性

活性炭具有发达的孔隙结构、巨大的比表面积和孔容,对许多气体、挥发性有机物等具有很强的吸附能力,是一种广泛使用的吸附剂和催化剂载体。活性炭表面上存在氧、氮等杂原子构成的表面官能团和灰分等,对许多反应具有催化作用,尤其是氧化反应。它的一个主要应用是催化氧化脱除  $H_2S$ 。通过浸渍  $NaOH$ 、 $KOH$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$  等物质改性可以更有效地脱除  $H_2S$ <sup>[10~18]</sup>。浸渍活性炭在天然气、石油伴生气脱硫、污水厂尾气处理、地热气净化等方面已有广泛的应用。该过程具有脱硫精度高、高硫容、操作条件温和、适用范围广、能耗低、无二次污染等特点,多年来一直是国内外的研究热点。

#### a 浸渍活性炭脱除 $H_2S$

活性炭具有很强的吸附性,易于把化学物质很好地分布在其内部表面。浸渍改性可以改变活性炭表面官能团、酸碱性和亲水性。浸渍优化了活性炭本身的特性,使活性炭同时具有化学物质的脱除作用。少量浸渍剂均匀分布在活性炭表面上制成的催化剂,既能加速反应又能提高反应的选择性。常用于脱除  $H_2S$  的浸渍剂包括  $NaOH$ 、 $KOH$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$  等<sup>[10~21]</sup>。浸渍上述物质可以提高活性炭脱除  $H_2S$  的能力。 $NaOH$ 、 $KOH$  等碱性物质可以促进  $H_2S$  在液膜中的富集和解离,因而浸渍上述物质有利于脱除  $H_2S$ 。

#### b 浸渍活性炭脱除 $H_2S$ 过程机理研究

对活性炭基催化剂脱除  $H_2S$  的反应机理有多种论述,但各种机理之间常常存在很大分歧。Dreeramamurthy 等<sup>[22]</sup>认为, $H_2S$  和  $O_2$  都在活性炭表面上化学吸附,吸附的反应物间相互作用是速率控制步骤,沉积在活性炭孔内的产物硫降低了催化活性。Steijns 等<sup>[23]</sup>提出

的氧化还原反应机理包括以下过程:(1) $\text{H}_2\text{S}$  被活性炭吸附后解离;(2) $\text{O}_2$  分子与解离吸附态  $\text{H}_2\text{S}$  反应生成  $\text{SO}_2$ ;  $\text{SO}_2$  与解离吸附态  $\text{H}_2\text{S}$  反应。Kaliya 等<sup>[24]</sup> 提出了 Langmuir - Hinshelwood 机理:(1) $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{O}_2$  分子被活性炭表面吸附,  $\text{O}_2$  分子发生解离吸附;(2) 吸附态  $\text{H}_2\text{S}$  分子和活性氧原子发生表面反应, 该步为速控步骤;(3) 生成的硫占据了活性中心而降低了催化活性。Cariaso 和 Walker<sup>[25]</sup> 认为,  $\text{O}_2$  在活性炭表面化学吸附, 而吸附的氧与气相中的  $\text{H}_2\text{S}$  分子作用。Ghosh 和 Tollefson<sup>[26]</sup> 同时考虑到水在活性炭上的吸附和硫对活性中心的覆盖。但上述机理均不能很好地解释水对脱硫过程的影响。Klein 和 Henning<sup>[27]</sup> 提出了溶解吸附反应机理, 认为该反应分为以下几个主要过程:(1) 气体中的水被活性炭吸附后在其表面形成一层水膜;(2)  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{O}_2$  扩散进入活性炭孔内并溶解在水膜中,  $\text{H}_2\text{S}$  在水膜中解离生成  $\text{HS}^-$ ,  $\text{O}_2$  在活性炭作用下吸附活化, 并与  $\text{HS}^-$  发生反应;(3) 键断裂生成的活性氧原子也与  $\text{HS}^-$  反应, 生成的单质硫逐渐沉积在活性炭孔内。根据溶解吸附机理, 活性炭孔内形成液膜是  $\text{H}_2\text{S}$  氧化反应得以进行的必备条件。活性炭的孔径分布应满足能在较低水分压下形成水膜。含硫气体中适宜的水含量也是必要的。 $\text{O}_2$  参与了氧化反应, 对于  $\text{O}_2$  在活性炭表面上解离吸附或扩散过程是该反应的速率控制步骤还没有定论。活性炭表面某些官能团具有吸附活化  $\text{O}_2$  分子的功能, 因而常温下活性炭比其他吸附剂具有更高的脱除  $\text{H}_2\text{S}$  能力。活性炭的本身性质和一些操作条件都会影响  $\text{H}_2\text{S}$  的脱除过程。

### c 活性炭自身特性对脱除 $\text{H}_2\text{S}$ 的影响

(1) 活性炭孔结构的影响。活性炭具有复杂的孔结构, 如图 1-3 所示。其孔结构是影响  $\text{H}_2\text{S}$  脱除效果的主要因素之一, 研究者对此做了大量工作, 但究竟多大孔径适合  $\text{H}_2\text{S}$  脱除以及产物硫沉积的位置仍未达成共识。Dreeramamurthy 和 Menon<sup>[22]</sup> 利用电子探针手段对其进行了研究, 认为硫最初以 20 个硫原子的厚度沉积在大孔中, 占总脱除能力的 70% 左右。随后, 硫以 4 个硫原子厚度填充在微孔中。而 Steijins 和 Mars<sup>[30]</sup> 认为, 0.5 ~ 1.0nm 的微孔具有更高的催化活性, 太大、太小孔的脱硫效果要弱得多。Alessandra 和 Alessandro<sup>[31]</sup> 同样认为, 生成的硫最先沉积在微孔中。Andrey 等<sup>[32]</sup> 认为, 在活性炭微孔和大孔中可能存在不同的作用机理。谭小耀等<sup>[33]</sup> 认为, 1 ~ 4nm 孔具有最高的催化活性。表 1-3 归纳了相应的研究结果。用于脱除  $\text{H}_2\text{S}$  的活性炭要有足够大的孔可容纳官能团和足够小的孔利于在较低的压力下形成水膜, 并能为产物硫的沉积提供足够的孔容空间。

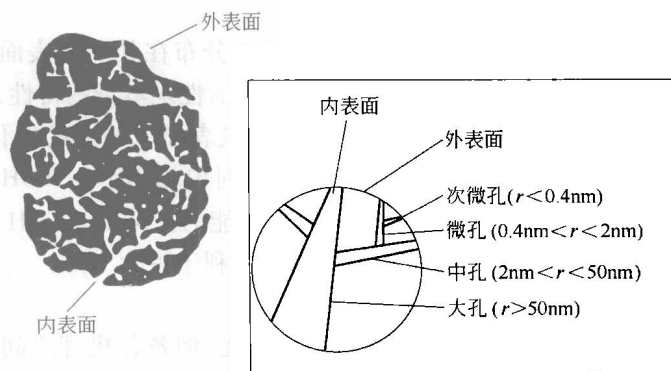


图 1-3 活性炭孔结构示意图



表 1-3 孔径分布对脱硫效果的影响

研究者	研究结论
R. Dreeramamurthy 和 P. G. Menon <sup>[22]</sup>	硫最初以 20 个硫原子的厚度沉积在大孔中,随后的硫以 4 个硫原子厚度填充在微孔中
M. Steijins 和 Mars <sup>[30]</sup>	0.5 ~ 1.0 nm 的微孔具有更高的催化活性
Primavera Alessandra <sup>[31]</sup>	硫首先沉积在微孔中
Andrey 等 <sup>[32]</sup>	含氮物质处理的活性炭小孔中氧化生成 $\text{SO}_2^-$ , 大孔生成单质硫聚合物
谭小耀等 <sup>[33]</sup>	0.9 ~ 4nm 的孔具有最高的催化活性

(2) 活性炭表面化学性质的影响。活性炭在制备过程中由于灰分和其他杂原子的存在,使其基本结构产生缺陷和不饱和价键。在活化过程中,氧和其他杂原子吸附于这些缺陷上,形成各种官能团。含氧和含氮官能团对活性炭吸附特性影响很大<sup>[34]</sup>。它们对脱除  $\text{H}_2\text{S}$  过程起着重要作用。V. Meeyoo 和 D. L. Trimm 研究了气体中含有水分时  $\text{H}_2\text{S}$  的脱除过程<sup>[35]</sup>。与其他多孔材料相比,微孔活性炭对  $\text{H}_2\text{S}$  具有更高的脱除效率。他们认为活性炭具有额外的势能使  $\text{H}_2\text{S}$  在其表面进行催化氧化反应,而在其他物质上只是进行吸附。Yan Rong 等<sup>[17]</sup> 研究表明,不同活性炭的操作性能差异显著,它们的表面化学性质影响了  $\text{H}_2\text{S}$  的脱除效果。T. J. Bandosz 等<sup>[36]</sup> 指出,表面氧化基团对水吸附有利,吸附的水分加强了  $\text{H}_2\text{S}$  氧化为 S 或最终氧化为硫酸根的能力,但无法给出具体哪种基团对该过程起到决定性作用。

活性炭的表面 pH 值也是影响  $\text{H}_2\text{S}$  脱除的一个重要因素。Adib Foad 等<sup>[37]</sup> 认为,活性炭表面 pH 值显著影响  $\text{H}_2\text{S}$  氧化的产物分布。当酸性基团数或官能团超过某阈值时,对  $\text{H}_2\text{S}$  的穿透能力有很大影响。当表面酸性强时, $\text{H}_2\text{S}$  的解离受到抑制, $\text{HS}^-$  浓度低时生成高度分散的硫,有利于进一步氧化成  $\text{S}^{4+}$  和  $\text{S}^{6+}$ 。当表面酸性弱时,解离程度大,生成硫的聚合物避免了进一步氧化。在酸性范围内 pH 值增加 0.5 时, $\text{H}_2\text{S}$  的穿透硫容量提高了 15 倍,硫的氧化物产量降低 1/2。Adib Foad 等的另一项研究表明,尿素改性的木制活性炭与商用活性炭的脱硫能力相当,产物中可溶性的硫酸盐含量很高。这是由于在炭的微孔中含 N 的碱性化合物高度分散,在那里  $\text{HS}^-$  被氧化生成  $\text{SO}_2$  和硫酸。

(3) 过渡金属的影响。活性炭表面的灰分或一些外加的过渡金属也会影响  $\text{H}_2\text{S}$  的脱除效果。灰分元素包括 Si、Al、Ca、Mg、Fe、K、Na 等,可以改变活性炭表面的极性,对溶液中电解质、非电解质以及极性气体的吸附影响显著。Adib Foad 等<sup>[38]</sup> 认为,活性炭表面的酸碱基团和碱金属对氧化过程都很重要。Mikhailovsky 等<sup>[45]</sup> 认为,浸渍过渡金属改变了活性炭的催化活性和选择性。它们合成了一种含钒的活性炭基催化剂,在高于硫的熔点下的工作效率较高,同时获得较高的单质硫产量。Stegins Matt 等<sup>[30]</sup> 指出,在  $200^\circ\text{C}$  有氧化铁时, $\text{SO}_2$  是主要产物。其他 VI ~ VIII 族金属离子有类似作用。Andrey 和 J. Teresa<sup>[43]</sup> 认为,脱除  $\text{H}_2\text{S}$  的催化氧化活性中心可能是含 N 的碱性基团或铁和碱、碱土金属。Nguyen Thanh Danh 等<sup>[46]</sup> 考察了木制活性炭和皂土黏合剂混合物的脱硫能力。在活性炭中引入吸附金属的皂土,将铁、锌或铜阳离子吸附在皂土黏合剂的内部空间或外表面,用来吸附  $\text{H}_2\text{S}$ 。结果只有含铜样品的吸附能力提高,含有其他金属样品的吸附能力效果不明显。可能是微孔中的铜活化了氧分子。但从某种意义而言,该过程生成了另一种污染物  $\text{SO}_2$ 。