



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109803747 A

(43)申请公布日 2019.05.24

(21)申请号 201780059955.6

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

(22)申请日 2017.09.11

代理人 张福根 吴小瑛

(30)优先权数据

PA201600593 2016.10.06 DK

(51)Int.Cl.

B01D 53/75(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.03.28

D01F 13/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/072711 2017.09.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/065173 EN 2018.04.12

(71)申请人 托普索公司

地址 丹麦灵比市

(72)发明人 N·B·贾科布森 P·B·奥尔森

P·A·索伦森 A·T·马德森

权利要求书1页 说明书2页

(54)发明名称

用于清洁粘胶生产废气的方法和用于该方法的催化剂

(57)摘要

一种用于清洁来自粘胶生产的主要含有 H_2S 和 CS_2 的废气的方法,所述方法包括使气体通过含有直接氧化型催化剂(例如负载在二氧化硅上的 V_2O_5)的催化反应器,以通过气体中存在的氧或通过添加到气流中的氧将气体中的 H_2S 转化为元素硫、 SO_2 或其混合物。从催化反应器的流出气体中除去元素硫和 SO_2 ,并将未转化的 CS_2 再循环到粘胶生产工艺中。

1. 一种用于清洁来自粘胶生产的废气的方法,所述废气主要含有空气和硫组分,主要是 H_2S 和 CS_2 ,所述方法包括以下步骤:

-使废气通过含有直接氧化型催化剂的催化反应器,以通过气体中存在的氧或通过添加到气流中的氧将废气中的 H_2S 转化为元素硫、 SO_2 或其混合物,

-从催化反应器的流出气体中除去元素硫和 SO_2 ,以及

-将未转化的 CS_2 再循环到粘胶生产工艺中。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中在冷凝器中除去元素硫,并在苛性碱洗涤器中除去 SO_2 。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在苛性碱洗涤器下游的再生活性炭过滤器中吸收并浓缩 CS_2 。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所吸收的 CS_2 被解吸并且任选地在浓缩后作为原料返回到粘胶生产装置中。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中来自粘胶生产的废气含有浓度为约200至2000ppm的 H_2S 和浓度为约200至1000ppm的 CS_2 。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中操作温度在100至300°C的范围内,优选在160至260°C的范围内。

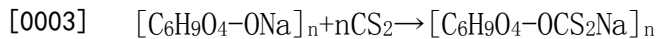
7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法中使用的催化剂,其是包含负载在二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、二氧化铈、碳化硅或活性炭或其混合物上的任选地被碱金属,优选 Na_2O 促进的Fe、Cr、Zn、Mn、V、Co、Ti、Bi、Sb、Cu或Mg的氧化物或其混合物的直接氧化型催化剂。

8. 根据权利要求7所述的催化剂,其包含负载在二氧化硅上的 V_2O_5 。

用于清洁粘胶生产废气的方法和用于该方法的催化剂

[0001] 本发明涉及一种清洁来自粘胶生产的废气的方法和用于该方法的催化剂。

[0002] 粘胶人造丝是再生纤维素的纤维；它的结构类似于棉，但可以由多种植物（如大豆、竹和甘蔗）生产。纤维素是β-D-葡萄糖单元的线性聚合物，具有经验式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。为了制备粘胶，将溶解的浆液用氢氧化钠水溶液（通常为16-19%w/w）处理以形成“碱纤维素”，其具有近似式 $[C_6H_9O_4-ONa]_n$ 。然后，用二硫化碳处理碱纤维素，以形成黄原酸纤维素钠：



[0004] 纤维素与组合的硫的比例越高，则黄原酸纤维素的溶解度越低。将黄原酸酯溶解在氢氧化钠水溶液（通常2-5%w/w）中并使其解聚至所需程度，由溶液的粘度指示。解聚（成熟或熟化）的速率取决于温度，并受多种无机和有机添加剂（如金属氧化物和氢氧化物）存在的影响。空气也影响成熟过程，因为氧气引起解聚。

[0005] 通过用无机酸如硫酸处理，从成熟的溶液产生人造丝纤维。在此步骤中，黄原酸酯基团被水解以再生纤维素并释放二硫代碳酸，然后二硫代碳酸分解成二硫化碳和水：



[0008] 除了再生纤维素，酸化产生硫化氢、硫和二硫化碳。洗涤由再生纤维素制成的线以除去残留的酸。然后通过添加硫化钠溶液来除去硫，并通过用次氯酸钠溶液漂白来氧化杂质。

[0009] 因此，在粘胶行业中，存在几种含有硫组分的废气。通常回收含有高含量 H_2S 的流并转化成硫酸，如上所述，硫酸是生产粘胶纤维的原料。还存在源自烟气收集的气体，所述气体含有少于2% H_2S 和相关的硫化物。 H_2S 的水平通常在200至2000ppm的范围内，并且 CS_2 水平为约200至1000ppm。在当前运行的大多数粘胶工厂中处理这种更贫的废气。在最常见的方法中，将气体通入苛性碱洗涤器（用NaOH操作），其中从气相中除去 H_2S ，在液体排出后形成NaHS和 Na_2S 。

[0010] 在洗涤器的下游，应用再生活性炭过滤器，其中 CS_2 在过滤床中吸收并浓缩。然后使用温和的温度变化工艺解吸，并且任选地在浓缩（upconcentrate）后作为有价值的原料返回到粘胶装置。如果活性炭步骤的入口气体中存在 H_2S ，则它将占据活性炭的容量并破坏对整个装置的经济性很重要的 CS_2 循环过程。这是在活性炭床的上游使用基于NaOH的苛性碱洗涤器的主要原因。

[0011] H_2S 洗涤器将使用显著过量的苛性碱物质来捕获 H_2S ，因为在这样的洗涤器中需要高pH值来捕获 H_2S 。在水相中，将存在NaHS和 Na_2S 的混合物，其在废水处理装置中处理是麻烦且昂贵的，并且如果不非常小心地控制温度或pH，则在 H_2S 的释放方面也是不稳定的。

[0012] US 2005/0147554 A1描述了使用湿氧化方法来控制来自粘胶工艺的还原的硫化物的浓度。湿氧化工艺将还原的硫化物氧化，以将它们转化为碱金属硫酸盐和/或硫代硫酸盐物质。将碱金属硫酸盐流再循环到粘胶工艺中。氧化在升高的温度和压力条件下进行，使得废气的氧浓度为约2%至约18%，并且碱金属硫酸盐流的pH为约2至10。

[0013] 在US 6.416.725 B1中，处理包含 H_2S 和 CS_2 的含硫气流，例如作为人造丝形成工艺

的副产物产生的含硫气流,以回收可用形式的组分。首先,使气流与NaOH水溶液接触,以溶解出H₂S和一些CS₂。使溶解的CS₂从溶液中排出并作为液体浓缩物冷凝出来。通过例如冷凝来回收保留在气流中的任何CS₂。将除去CS₂后剩余的硫化钠水溶液浓缩,并根据需要将pH调节至使硫化钠主要为二硫化钠形式的值。浓缩的二硫化钠溶液能够与CS₂的液体浓缩物一起再用于人造丝形成工艺。

[0014] 在中国实用新型和专利申请CN 204107303 U、CN 204134460 U、CN 201115810 Y和CN 101219319 A中描述了用于粘胶纤维生产的废气的废气回收和吸附系统的各种实施方案,通常采用碱清洗/吸附和冷凝方法。然而,尽管相关,但这些CN申请并未预期本发明。

[0015] 本发明的思想是在活性炭过滤器上游使用直接氧化型催化剂,从而将H₂S转化为元素硫、SO₂或其混合物。元素硫可以在冷凝器中除去,并且与化学计量需求相比,以温和的过量使用标准苛性剂(例如NaOH或CaCO₃) 在苛性碱洗涤器中容易除去SO₂,从而产生可以在液体排放系统中容易地处理的硫酸盐。包含负载在载体(如二氧化硅)上的催化活性材料(如V₂O₅)的直接氧化型催化剂是本领域已知的,并描述于例如W0 2015/082351、US 4.277.458和US 2012/0014854中。

[0016] 更具体地,本发明涉及一种用于清洁来自粘胶生产的废气的方法,所述废气主要含有空气和硫组分,主要是H₂S和CS₂,所述方法包括以下步骤:

[0017] -使废气通过含有直接氧化型催化剂的催化反应器,以通过气体中存在的氧或通过添加到气流中的氧将废气中的H₂S转化为元素硫、SO₂或其混合物,

[0018] -从催化反应器的流出气体中除去元素硫和SO₂,以及

[0019] -将未转化的CS₂再循环到粘胶生产工艺中。

[0020] 来自粘胶生产的废气通常含有浓度为约200至2000ppm的H₂S和浓度为约200至1000ppm的CS₂。

[0021] 可操作催化反应器以将H₂S转化为元素硫、SO₂或其混合物,同时使CS₂基本上未转化。

[0022] 优选地,在冷凝器中除去元素硫,并在苛性碱洗涤器中除去SO₂。在苛性碱洗涤器下游的再生活性碳过滤器中吸收并浓缩CS₂。

[0023] 用于该方法的合适催化剂包括包含负载在二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、二氧化铈、碳化硅或活性炭或其混合物上并且任选地被碱金属(优选Na₂O)促进的Fe、Cr、Zn、Mn、V、Co、Ti、Bi、Sb、Cu或Mg的氧化物或混合物的催化剂。特别优选的催化剂包含负载在二氧化硅上的V₂O₅。

[0024] 操作温度在100至300°C的范围内,优选在160至260°C的范围内。