

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610112929.9

[51] Int. Cl.

C02F 1/72 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

[43] 公开日 2008年3月19日

[11] 公开号 CN 101143746A

[22] 申请日 2006.9.13

[21] 申请号 200610112929.9

[71] 申请人 中国石油天然气股份有限公司

地址 100011 北京市东城区安德路16号洲际大厦

[72] 发明人 宁艳春 蒲文晶 张春 李伊格
吕利民

[74] 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理有限公司

代理人 彭建林

权利要求书1页 说明书5页

[54] 发明名称

一种含硫废碱液的处理方法

[57] 摘要

本发明涉及一种含硫废碱液的处理方法，特别是采用负载型酞菁钴催化氧化脱硫的方法。采用本发明方法处理含硫废碱液，既可避免将酞菁钴直接排入水体造成的二次污染，又可提高其处理含硫废碱液的脱硫效果，活性炭负载酞菁钴催化氧化活性更高，工艺简单，安全性高。

-
- 1、一种含硫废碱液的处理方法，包括：
 - A) 采用浸渍法将酞菁钴磺酸盐负载在活性炭载体上制备活性炭负载型酞菁钴催化剂；
 - B) 将负载型酞菁钴催化剂填加到反应器中；
 - C) 含硫废碱液与含氧气体分别进入反应器，在催化剂床层完成催化氧化脱硫过程。
 - 2、权利要求1所述的方法，其特征在于酞菁钴磺酸盐与活性炭载体的重量比为1:50~1:500。
 - 3、权利要求1所述的方法，其特征在于其中的反应器为塔式反应器。
 - 4、权利要求1所述的方法，其特征在于其中的催化氧化的反应条件为常温常压。
 - 5、权利要求1所述的方法，其特征在于其中的含氧气体为压缩空气。
 - 6、权利要求1所述的方法，其特征在于其中的含硫废碱液与含氧气体在催化剂床层逆流接触。

一种含硫废碱液的处理方法

技术领域

本发明涉及一种含硫废碱液的处理方法，一种催化氧化的处理方法，特别是采用负载型酞菁钴催化氧化脱硫的方法。

背景技术

在石油化工生产中，碱洗技术广泛地应用于各生产工艺过程中，如液态烃碱精制过程、汽油碱洗过程、柴油碱洗过程和乙烯裂解气碱洗过程。目前国内外大都采用胺洗与碱洗联合工艺脱除裂解气中的 H_2S 、 CO_2 、 COS 等酸性气体。碱洗过程之后形成的废碱液含有较高浓度的硫化物、氨，同时含有酚、氰化物和油类等污染物，具有强烈的恶臭，不能直接排入污水处理场，必须进行预处理。

对废碱液的处理研究国外起步较早，美国在六十年代就已经开始研究使用湿式氧化法，即在高温高压下将硫化物和硫醇化学氧化。虽然该法处理较彻底，但基建费用和运行费用都很高。日本主要利用二氧化碳和硫酸中和法，可回收单质硫，但中和后的废液仍需处理。目前国内外废碱液的处理方法大体可以分为三类：中和法、氧化法和综合利用。

催化氧化法是在往废碱液中鼓入空气的同时，投入一种活性催化剂，在催化剂的作用下，将硫化钠氧化成硫代硫酸钠和硫酸钠。这种方法同直接氧化法一样，没有尾气造成的二次污染。

余政哲等人（《东北电力学院学报》2003年（4）：24~27）进行了一种基于高级氧化技术处理乙烯生产废碱液的研究。其过程是采用均相化学催化氧化技术对乙烯裂解废碱液进行处理，在反应温度为 $40^{\circ}C$ 、反应时间超过90min、气水比（曝气量）为75:1， Mn^{2+} 初始浓度为 $15mg \cdot l^{-1}$ 的条件下， S^{2-} 的转化率可达96%以上， BOD_5/COD_{Cr} 的值可由处理前的0.21升高至0.50。但在处理过程中存在着需要消耗氧化剂，处理成本较大的弊端。

CN 1111582C 介绍了一种处理石油炼制工业油品碱精制废碱液的方法，即在 $100\sim 190^{\circ}C$ 和 $0.3\sim 3.0MPa$ 压力下，使废碱液与含氧气体接触，以分子氧氧化废碱液中的无机硫化物和有机硫化物，其中含氧气体量是废碱液中无机硫化物和有机硫化物氧化为硫酸盐所需量的100%~180%，使其中的硫转化为硫酸盐或硫代硫酸盐，然后把氧化后的废碱液降压冷

却，加酸酸化回收其中的酚和环烷酸，得到的废水用间歇式活性污泥法处理，进入间歇式活性污泥法生物反应池的废水中的盐含量控制在30g/L以下。该方法存在着因高温高压所造成能耗高、操作费用大的缺点。

现在许多引进装置均采用湿式空气氧化法处理乙烯含硫废碱液，但该方法存在着对设备要求苛刻，操作难度大，能源消耗高，开工率低等缺点。而催化氧化法能适用于各种性质的含硫废水，特别适用于钠盐型小水量的含硫废水。且处理效率高、能耗低、催化剂使用方便，因此受到广泛的重视。由国内外文献看：制备负载型酞菁钴用于脱硫醇的研究很多，而制备负载型酞菁钴用于催化氧化处理含硫废碱液的研究尚未见报道。

王辉国等人（《石油炼制与化工》2001年（1）49~53：《新型硫醇氧化双功能催化剂CoSPc/Mg(Al)O的研究》）在实验室，以镁铝氧化物固溶体Mg(Al)O固体碱为载体，负载四磺化酞菁钴(CoSPc)制备的双功能催化剂，对硫醇氧化反应具有良好的催化活性。该催化剂用于喷气燃料脱臭试验，其初始活性优于活性炭负载磺化酞菁钴催化剂，但其碱中心易被CO₂、H₂O及酸性物质中毒而失活。

CN 1074313C，刘海超等人研究了一种负载型酞菁钴硫醇氧化催化剂。该催化剂是负载在一种固体碱性氧化物表面上，由具有负离子基团的磺酸盐酞菁钴或者羧酸盐酞菁钴与具有正离子基团的季铵盐酞菁钴所形成的离子对配合物组成。该催化剂用于硫醇氧化或油品脱臭。其在用于硫醇氧化反应时不用外加液体碱，同时又具有较高的催化活性和稳定性。

CN1164592C中制备的氧化脱硫催化剂酞菁钴磺酸盐，用作脱除含硫废水中有机硫化物和无机硫化物的氧化脱硫催化剂，应用方法是将酞菁钴直接加到含硫废碱液中，该种传统应用方法存在酞菁钴随出水流失的问题。

发明内容

本发明的目的是克服现有技术的不足，提供一种采用负载型酞菁钴催化氧化脱硫处理含硫废碱液的方法。

含硫废碱液中的硫化物一般多数以钠盐的形式存在，还有少量的硫醇、硫醚类物质，当与压缩空气充分接触后，可进行气液两相的氧化反应，但反应时间较长，如果在氧化时向废水中加入一定量的酞菁钴类化合物作为催化剂，则反应时间可大大缩短。

酞菁钴类化合物对氧化脱硫反应具有催化作用的原理在于酞菁钴类具有很高的吸氧速度，吸氧后的酞菁钴类化合物与还原性物质相遇，就会释放出活化态的氧，从而使还原

性的物质得到氧化，其活性又可在反复地供氧再生中得到恢复，这就为其工业应用提供了可靠的保证。

传统的应用方法是將酞菁钴直接加到含硫废碱液中，存在酞菁钴随出水流失的问题，一方面会造成处理成本的提高，另一方面有可能造成钴离子随出水流失到水环境中，造成二次污染。

本发明提供一种处理含硫废碱液的方法，即：A) 采用浸渍法将酞菁钴磷酸盐负载在活性炭载体上制备活性炭负载型酞菁钴催化剂；B) 将负载型酞菁钴催化剂填加到反应器中；C) 含硫废碱液与含氧气体分别进入反应器，在催化剂床层完成催化氧化脱硫过程。

本发明所称的酞菁钴磷酸盐可按照CN 1164592C 所述方法制备。可将酞菁钴磷酸盐通过浸渍法负载在活化后的活性炭载体（酞菁钴磷酸盐与活性炭重量比为1:50~1:500），经干燥后制备出活性炭负载型酞菁钴磷酸盐催化剂。

本发明方法中所使用的反应器最好为塔式反应器。含氧气体优选压缩空气。所述的催化氧化反应条件优选常温常压。

本发明方法中的含硫废碱液与含氧气体最好在催化剂床层逆流接触，完成催化氧化脱硫过程。

由于活性炭是一种十分重要且广泛应用的金属催化剂载体，作为一种吸附催化材料，已在化工、石油、轻工、食品、环境保护和国防等诸多领域得到广泛应用，它的性能是由其孔隙结构和表面化学性质两方面决定的。它具有较高的比表面积、丰富的孔结构及特殊的表面化学性质，可使催化剂中的活性组分及助剂得到充分的分散。因此，本发明方法中采用活性炭作为催化剂载体，使本发明方法具有原料易得，成本低，高效催化的特点。

酞菁钴催化氧化硫化钠的反应为准一级反应。因此可以认为硫化钠去除率与硫化钠浓度呈线性相关。即反应物浓度越高，反应速率越高。因为活性炭具有极强的吸附作用，活性炭负载酞菁钴具有良好的吸附性能，使催化剂的表面及周围的硫化钠浓度高于液相中的浓度，提高了催化氧化速率。

单纯的酞菁钴催化氧化硫化钠，反应物浓度高至一定程度后，反应速率增加不再明显。这是因为氧气比较难溶解于水体，所以反应受到溶解于水中的氧的浓度的制约，即实际上受到传质速率大小的影响。由于活性炭还具有吸氧作用，从而可以解决上述提高反应速率受水中氧浓度制约的问题。

另外单纯的活性炭吸附不能实现对污染物的降解，只能实现污染物的富集，而且吸附

后的活性炭需再生，操作不慎还会导致大气污染。活性炭负载酞菁钴，由于酞菁钴具有催化氧化脱硫的高活性，可使吸附的硫化物等污染物迅速被氧化，从而达到去除污染物的作用，活性炭也就不必再生。活性炭负载酞菁钴催化剂，由于既保留了活性炭良好的吸附性，又负载了具有高催化氧化脱硫活性的酞菁钴，使得反应体系内产生了吸附-反应-脱附一体化的状态，有利于催化反应的进行，促进了催化氧化速率的提高。

本发明采用廉价的活性炭作催化剂载体，酞菁钴固载在活性炭的内部和表面，制备的负载型催化剂具有制备工艺简单，催化效率高等特点。采用本发明方法处理含硫废碱液，既可避免将酞菁钴直接排入水体造成的二次污染，又可提高其处理含硫废碱液的脱硫效果，从对比实施例结果可以看出：活性炭负载酞菁钴催化氧化活性更高。另一方面，该方法工艺简单，安全性高。

目前随着国家对环境保护的重视，环保方面的要求也越来越高。制备负载型的酞菁钴催化剂用于催化氧化处理含硫废碱液，既符合环境保护的要求，又可提高该催化剂催化氧化脱硫的能力，可以满足日益提高的点源治理水平的要求。

具体实施方式

下面给出本发明的具体实施例及配制方法：

实施例1：

在塔式反应器(内装有活性炭负载酞菁钴)中加入一定体积的含硫废碱液，由空气压缩机，经转子流量计吹入定量压缩空气，进行常温催化氧化反应。反应温度：常温；空气通入量： $0.12 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ；定时取样分析废碱液中残留硫化钠含量直至反应结束，考察脱硫效果。当反应时间为6h，活性炭负载酞菁钴催化氧化脱硫率可达到99.8%。

对比实施例1：

在塔式反应器加入一定体积的含硫废碱液，加入定量催化剂溶液由空气压缩机，经转子流量计吹入定量压缩空气，进行常温催化氧化反应。反应温度：常温；空气通入量： $0.12 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ；定时取样分析废碱液中残留硫化钠含量直至反应结束，考察脱硫效果。当反应时间为6h，酞菁钴磺酸盐催化氧化脱硫率只有36.6%。

实施例2：

本实施例说明本发明催化剂中所用的负载型酞菁钴磺酸盐的制备方法。

取邻苯二甲酸酐 1080 克，25%发烟硫酸 3210 克，在 $180 \sim 190^\circ\text{C}$ 下反应 6 小时，然后

加入氧化钙中和除掉游离的硫酸，再加入氨水使其生成邻苯二甲酸四磺酸铵盐。再经分离得到中间产物，再取中间产物 98 克，尿素 80 克，氯化钴 17 克，加入到 150 毫升环丁砜中，加入 1 毫升四氯化钛作为催化剂，在 190℃下反应 3.5 小时，过滤得到酞菁钴四磺酸铵盐，干燥后产品为深蓝绿色粉末。溶剂回用。

将酞菁钴四磺酸铵盐配成饱和的水溶液，以酞菁钴四磺酸铵盐与活性炭 1:50（重量比）的比例进行浸渍，浸渍完成后，在 130~200℃下干燥。

实施例 3:

酞菁钴四磺酸铵盐的制备方法同实施例 2。

将酞菁钴四磺酸铵盐配成饱和的水溶液，以酞菁钴四磺酸铵盐与活性炭 1:300（重量比）的比例进行浸渍，浸渍完成后，在 130~200℃下干燥。